



Эффекты поверхностной сегрегации на границе электродов из сплавов с растворами электролитов

В.А. Сафонов, М.А. Чоба

**Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
кафедра электрохимии**

Основные вопросы

Введение

1. Поверхностная сегрегация компонентов сплавов на границе металл-вакуум.
2. Эффекты поверхностной сегрегации компонентов бинарных сплавов разного фазового состава на границе металл-раствор электролита.
 - Методика измерений на механически обновляемых электродах.
 - Эвтектические сплавы (Sn-Pb, Ag-Bi).
 - Сплавы с ограниченной растворимостью компонентов (Ag-Sn).
 - Твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов (Au-Ag).

Выводы

1. Поверхностная сегрегация компонентов сплавов на границе металл-вакуум

Поверхностная сегрегация - самопроизвольный выход отдельных компонентов сплавов в поверхностный слой.

- каталитические и коррозионные процессы;
- процессы разрушения материалов в агрессивных средах;
- фазовые переходы в многокомпонентных системах;
- разработка специальных методов обработки поверхности металлов;
- решение ряда задач в микроэлектронике и нанотехнологии др.

Основные экспериментальные методы.

- Оже - электронная спектроскопия (ЭОС);
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и др.

Модельное описание.

- Термодинамический подход;
- Квантово-химические расчеты;
- Методы молекулярной динамики и Монте-Карло.

2. Эффекты поверхностной сегрегации компонентов бинарных сплавов разного фазового состава на границе металл-раствор электролита

- Жидкие бинарные сплавы на основе Ga:

Ga-In, Ga-Tl, Ga-Cd, Ga-Pb, Ga-Sn, Ga-Bi

Б.Б. Дамаскин, И.А. Багоцкая, В.В. Емец

- Твердые электроды из бинарных сплавов

Пионерские» работы: **Au-Ag** Yu. Kukk, J. Clavilier – 1977 г.

Sn-Pb Ю.А. Кукк, Т.Х. Пютсепп – 1978 г.

Sn-Pb

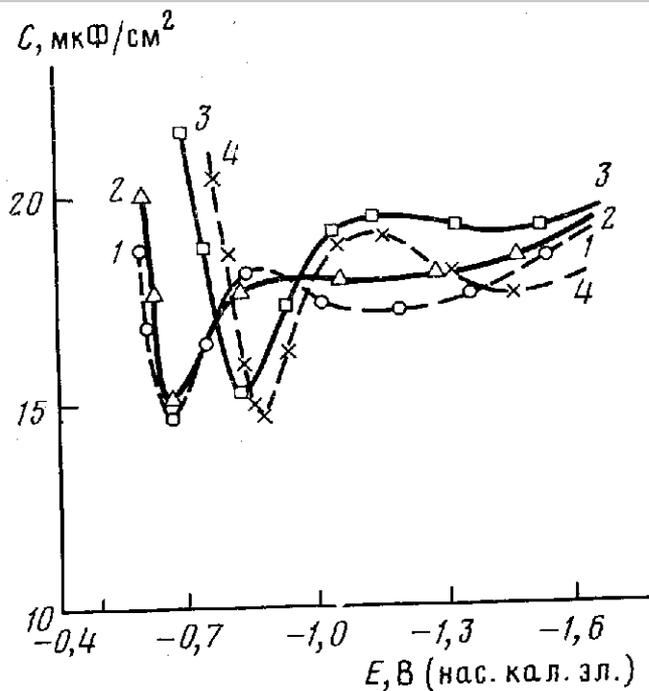


Рис. 1

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости поликристаллического Sn (1) и Pb (4) и сплавов Sn-Pb с содержанием Pb 0,52% (2), 1% (3) в 0,003 N Na₂SO₄

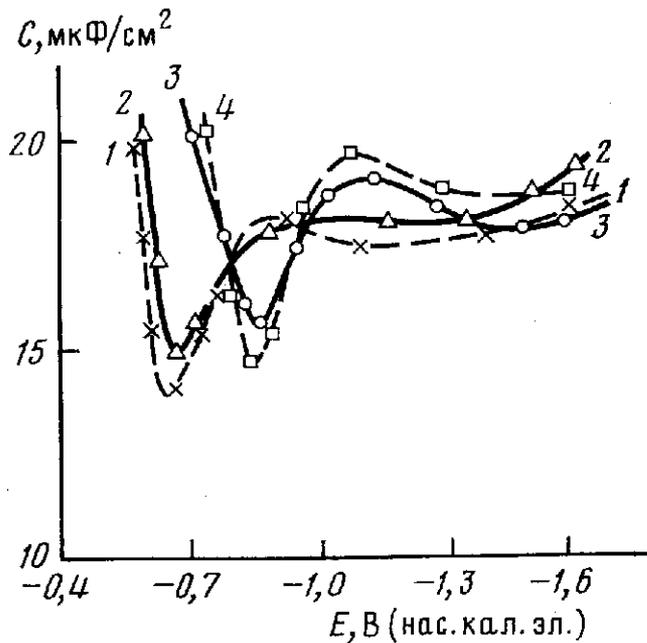
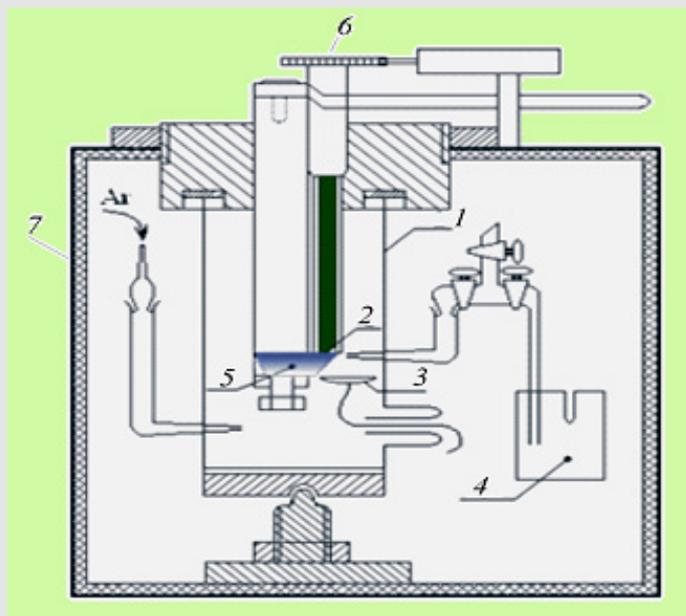


Рис. 2

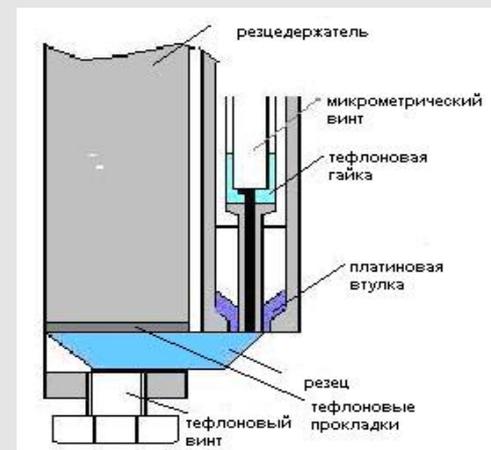
Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости монокристаллических электродов в 0,003 N Na₂SO₄: 1 – грань (110) Sn-электрода; 2 – сплав Sn-Pb (0,5% Pb); 3 – сплав Sn-Pb (1% Pb); 4 – грань (110) Pb-электрода

Л.П. Хмелевая, Б.Б. Дамаскин, Т.И. Вайнблат,
Электрохимия, 1982. Т. 18. С. 1140.

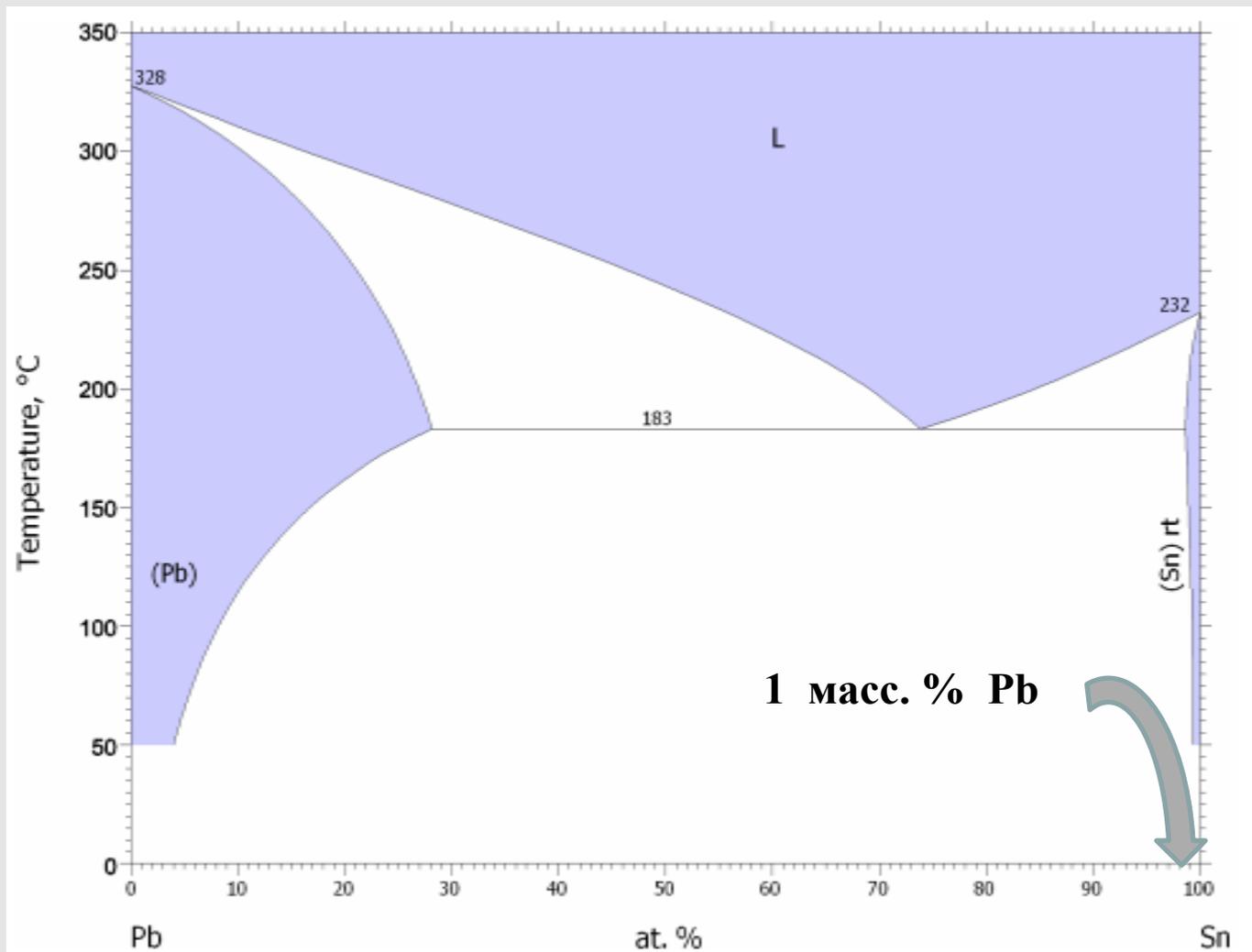
Конструкция ячейки для измерений на механически обновляемых электродах



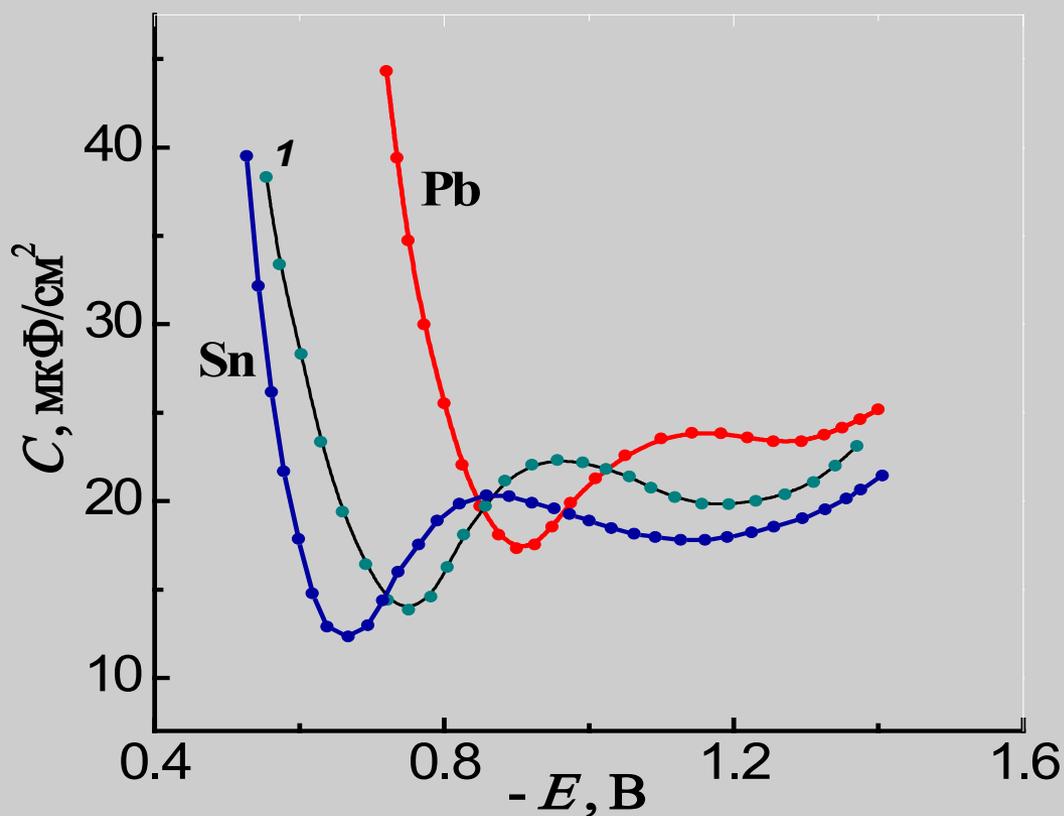
- 1 – кварцевая ячейка;**
- 2 – рабочий электрод;**
- 3 – вспомогательный электрод;**
- 4 – к электроду сравнения;**
- 5 – сапфировый резец;**
- 6 – к микрометру;**
- 7 – экранирующий бокс.**



Фазовая диаграмма сплава Sn-Pb



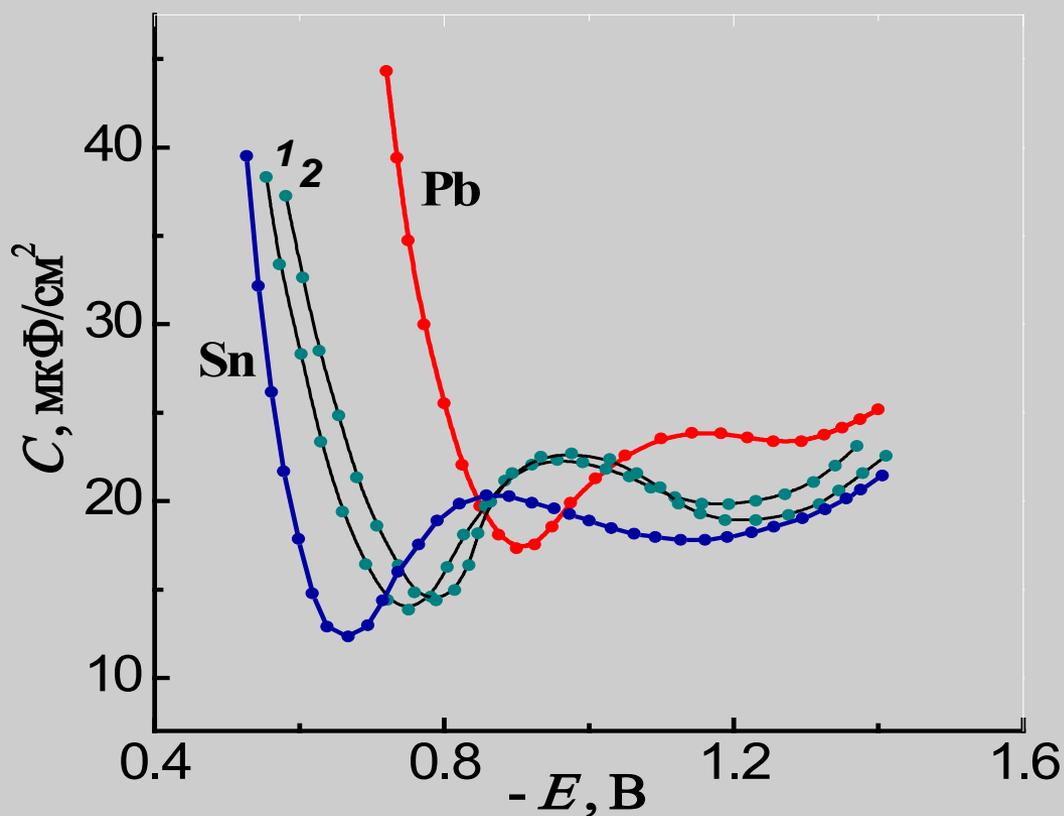
Емкостные кривые на обновляемых электродах из Sn, Pb и сплава Sn-Pb (1 масс.% Pb) в 0.01 М NaF



Время после
обновления:
1 – 5 мин

Sn-Pb

Емкостные кривые на обновляемых электродах из Sn, Pb и сплава Sn-Pb (1 масс.% Pb) в 0.01 М NaF



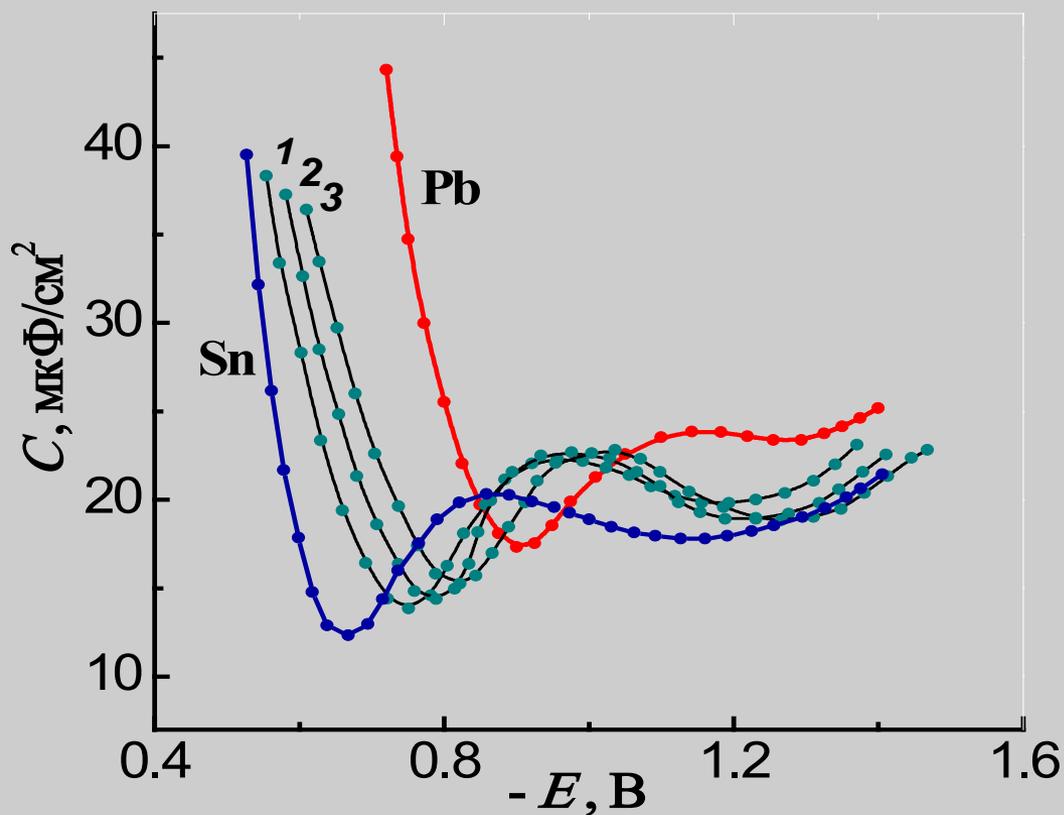
Время после
обновления:

1 – 5 мин

2 – 30 мин

Sn-Pb

Емкостные кривые на обновляемых электродах из Sn, Pb и сплава Sn-Pb (1 масс.% Pb) в 0.01 М NaF



Время после
обновления:

1 – 5 мин

2 – 30 мин

3 – 40 мин

Sn-Pb

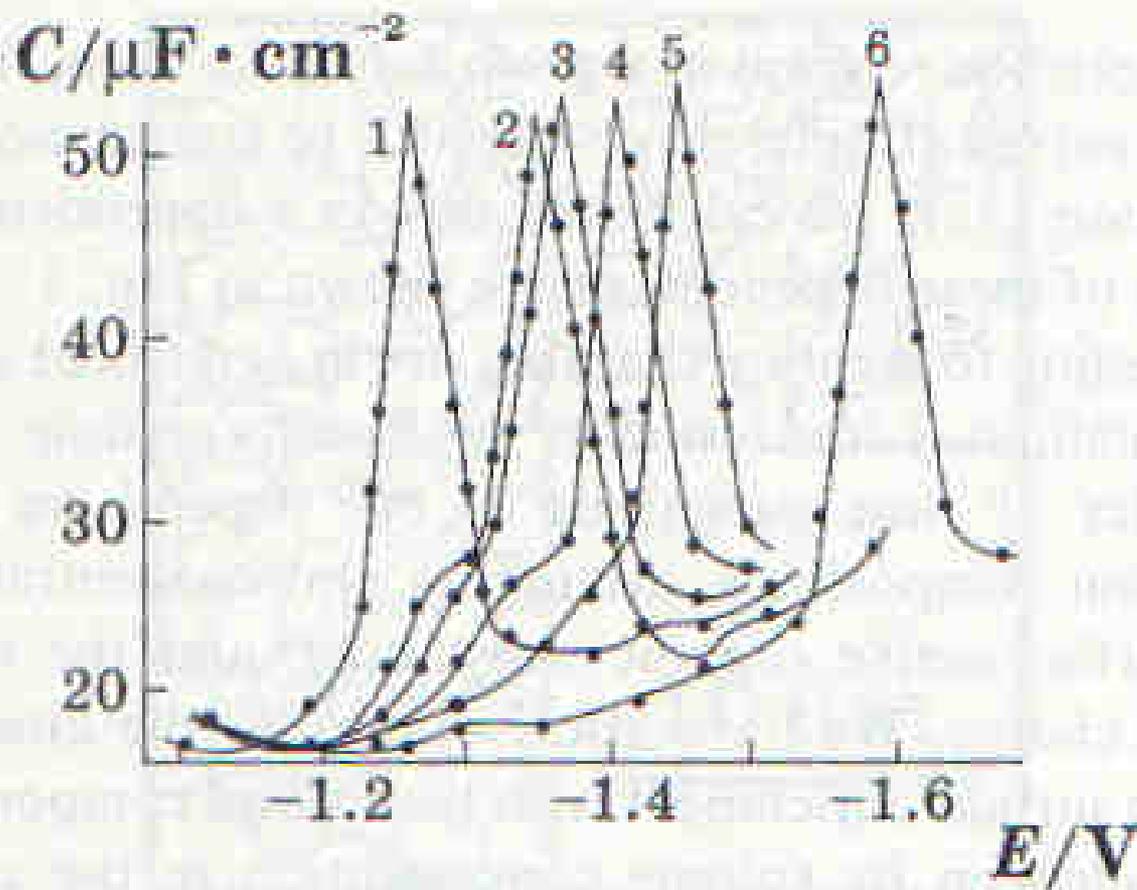


Fig. 2. C vs E dependences on the renewable electrodes of Sn (1), Sn—Pb alloy (1 wt% Pb) within 1 (2), 5 (3), 10 (4), and 30 (5) min after cutting, and Pb (6). Solution, 0.1 M Na_2SO_4 with addition of cyclohexanol (0.01 M).

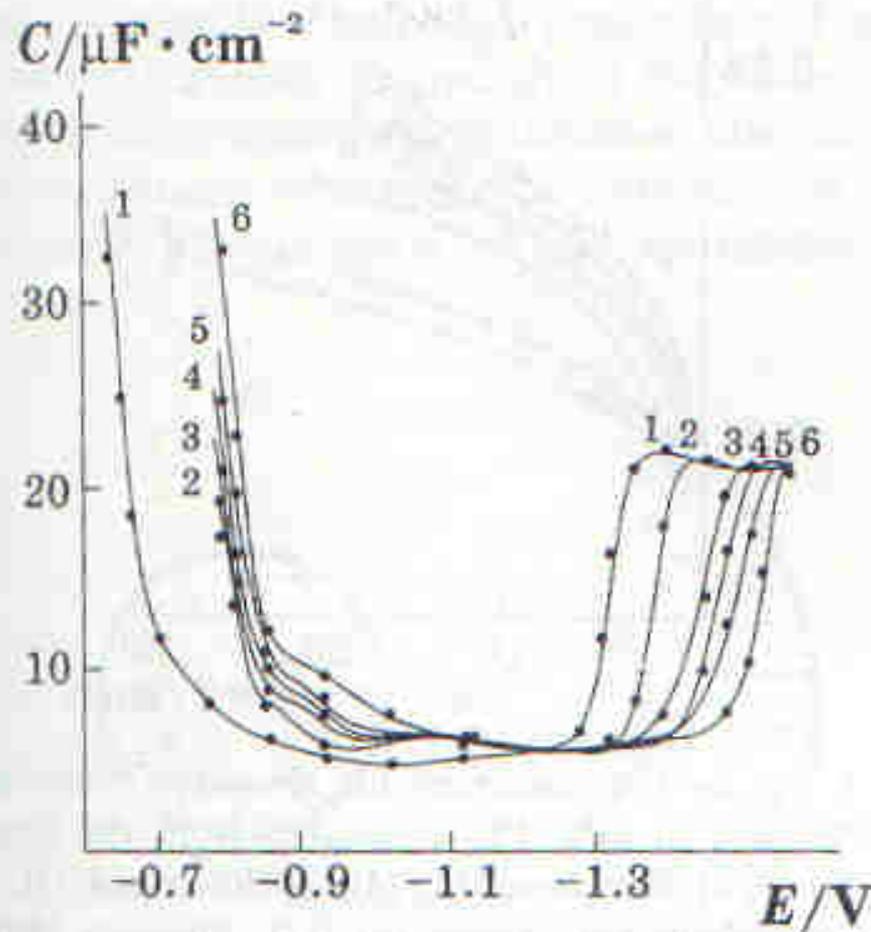
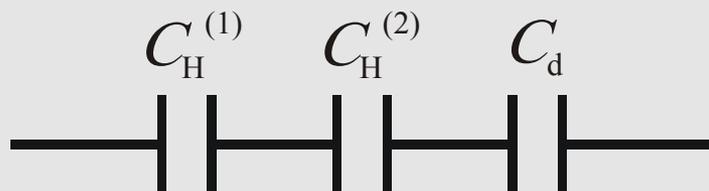


Fig. 3. C vs E dependences on renewable electrodes of Sn (1), Sn—Pb alloy (1 wt% Pb) within 1 (2), 10 (3), 15 (4), and 20 (5) min after cutting, and Pb (6). Solution, 0.1 M Na_2SO_4 with addition of camphore (2×10^{-3} M).

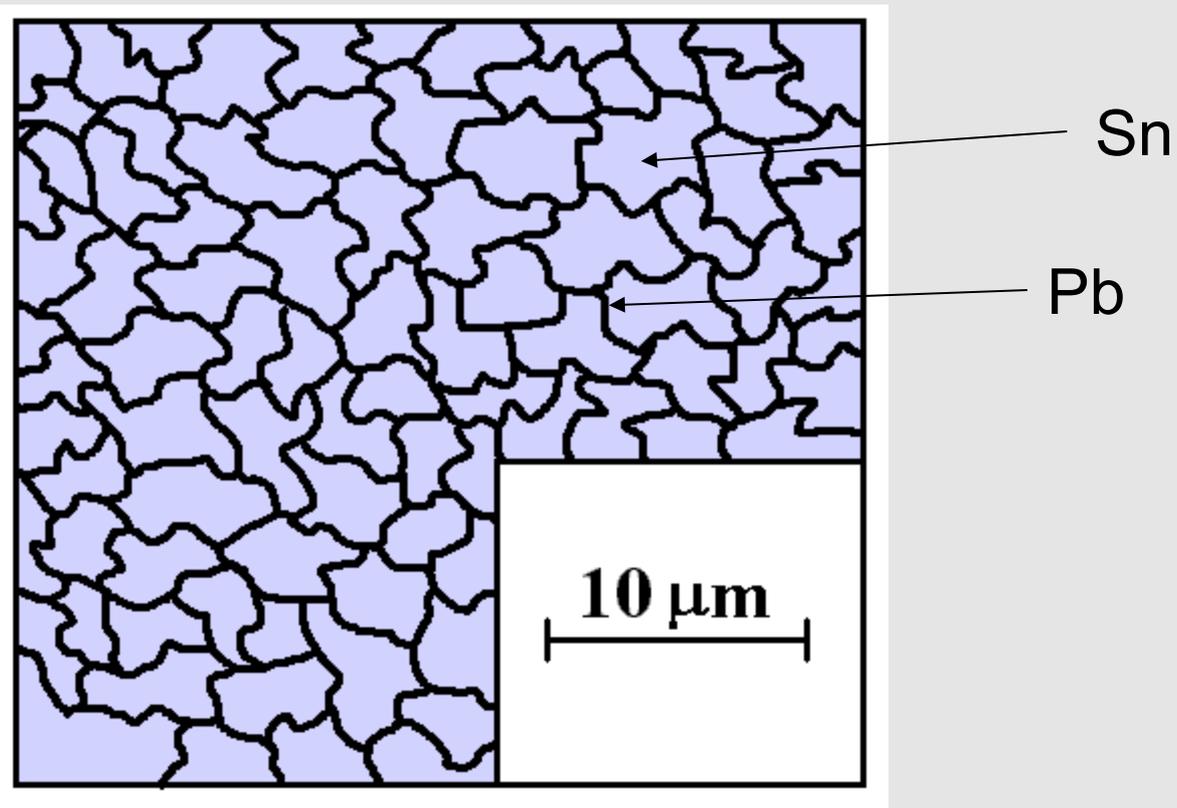
Модель «общего плотного слоя»



$$E(q) = (1 - \theta_{M2})E^{M1}(q) + \theta_{M2}E^{M2}(q)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1 - \theta_{M2}}{C_1(q)} + \frac{\theta_{M2}}{C_2(q)}$$

Поверхность сплава Sn-Pb (3 wt.% Pb) в характеристическом рентгеновском излучении



Модель двумерной поверхностной диффузии

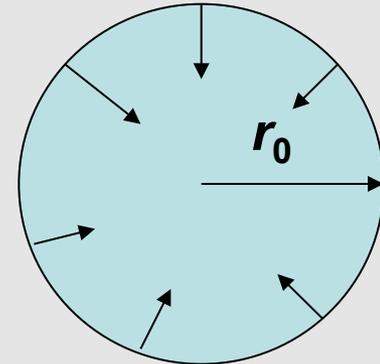
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \theta}{r \partial r} \right), \quad \theta(r, t=0) = 0,$$
$$0 \leq r \leq r_0, \quad 0 \leq t \leq \infty. \quad \theta(r=r_0, t) = 1$$

$$\theta(r, t) = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{\mu_n r}{r_0}\right)}{\mu_n J_1(\mu_n)} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D}{r_0^2} t\right),$$

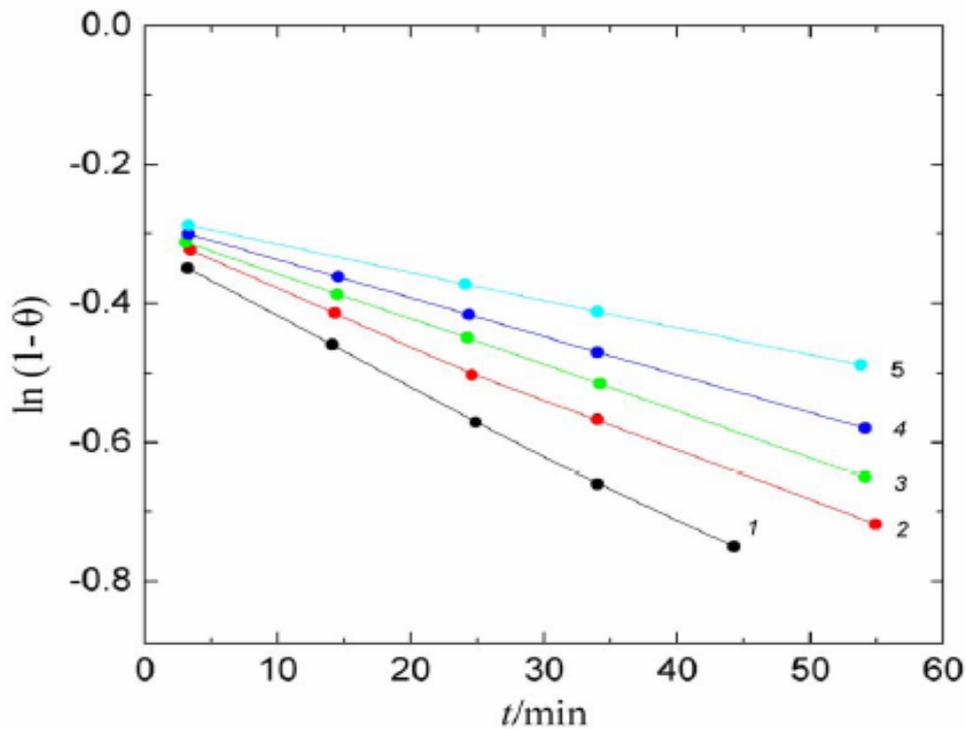
$$J_0(\mu_n) = 0$$

$$\ln(1 - \theta) \approx \ln(4/\mu_1^2) - (\mu_1^2 D / r_0^2) t$$

$$\ln(4/\mu_1^2) \approx -0.36$$



Временные зависимости степени заполнения поверхности сплава атомами Pb при разных зарядах Sn-Pb (1 wt. % Pb) электрода



1 – $-8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

2 – $-10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

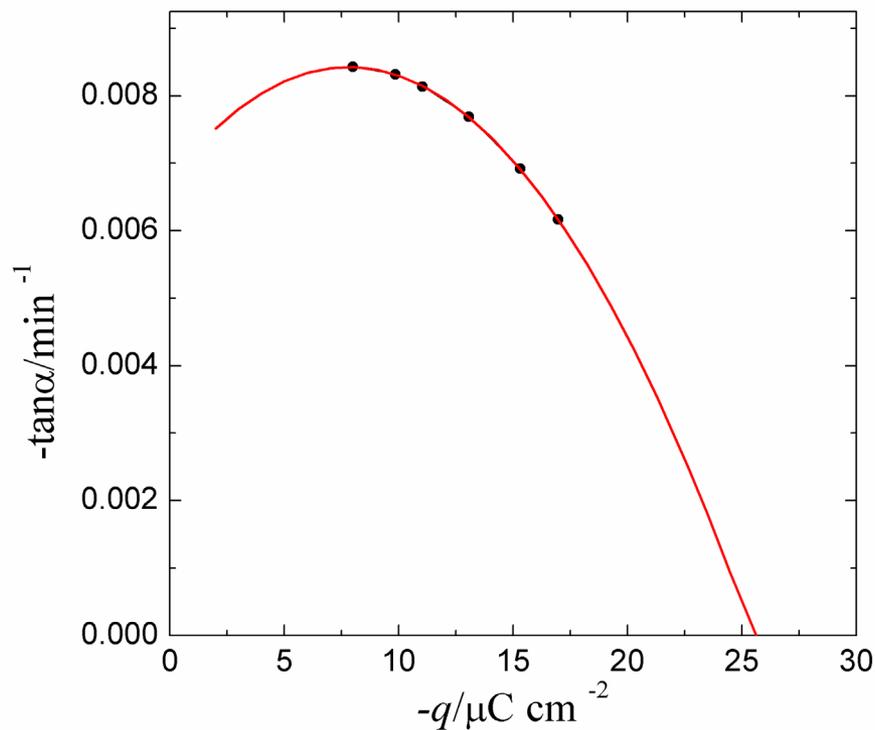
3 – $-11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

4 – $-13.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

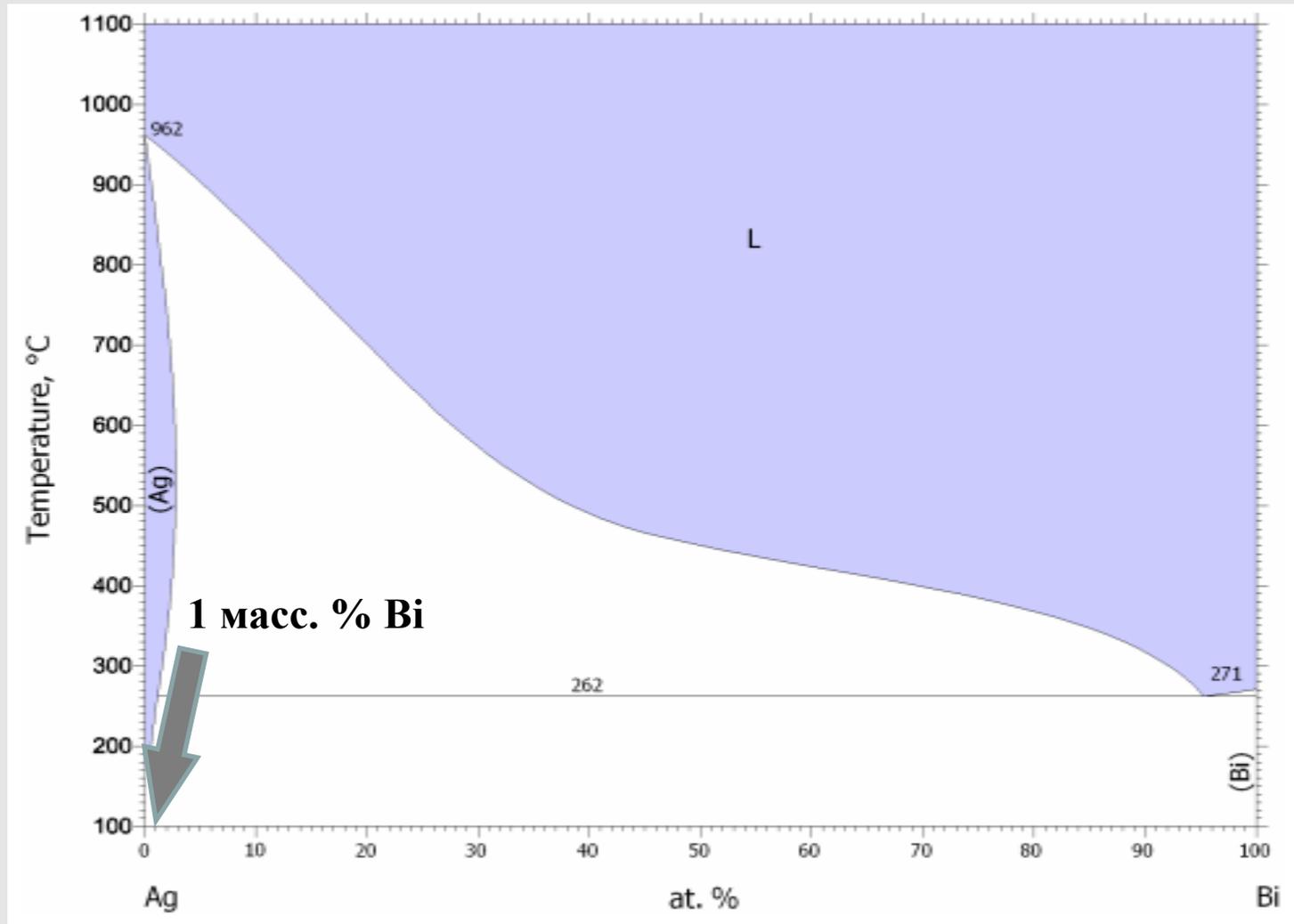
5 – $-15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

$$D \approx 4 \times 10^{-13} - 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{c}$$

Зависимость наклона $\ln(1-\theta)$, t - прямых от заряда электрода из сплава Sn-Pb (1 wt.% Pb) в 0.01 М NaF

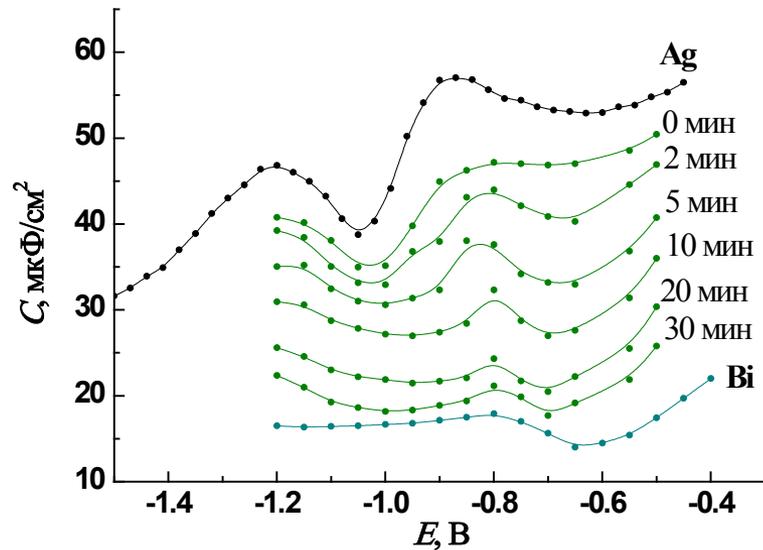


Фазовая диаграмма сплава Ag-Bi

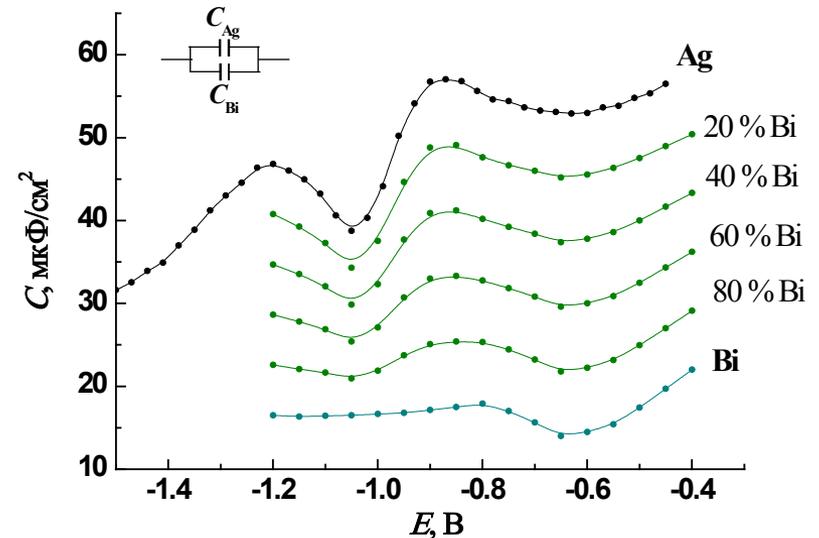


Ag-Bi

Экспериментальные емкостные кривые на обновляемых электродах из Ag, Bi и Ag-Bi (1 масс.% Bi) в 0.05 M NaF



Модельные емкостные кривые, отвечающие разному количеству атомов Bi (θ от 0 to 1) в поверхностном слое Ag-Bi электрода



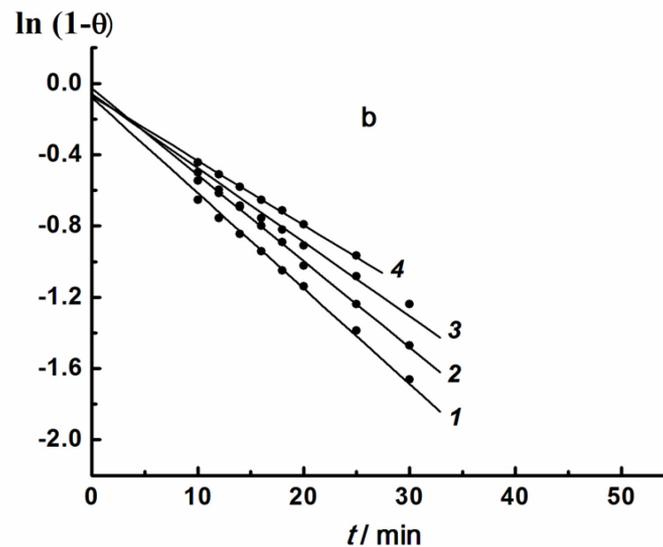
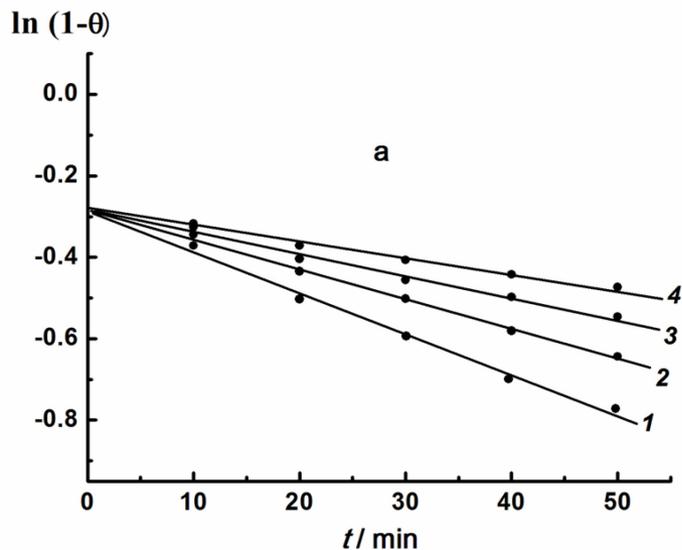
Зависимости $\ln(1-\theta) - t$, характеризующие кинетику поверхностной сегрегации атомов Pb и Bi на обновляемых Sn-Pb и Ag-Bi электродах

Sn-Pb при зарядах, мкКл/см² :

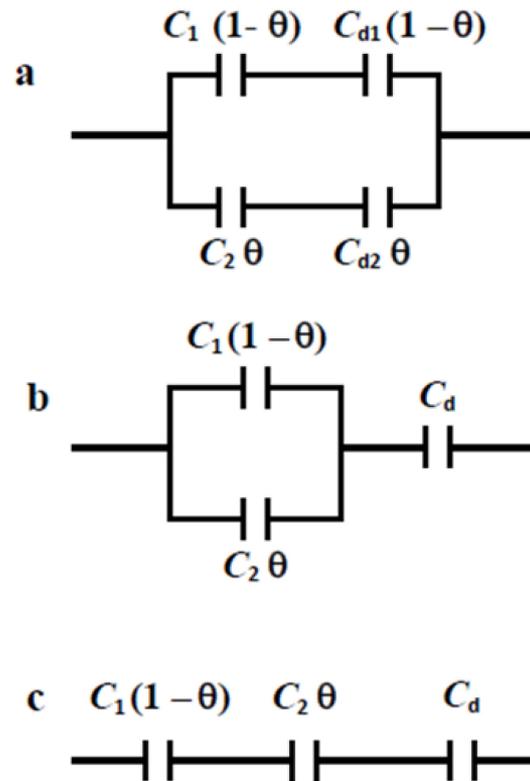
- 1 – (-8),
- 2 – (-10),
- 3 – (-13.5),
- 4 – (-15).

Ag-Bi при потенциалах, В:

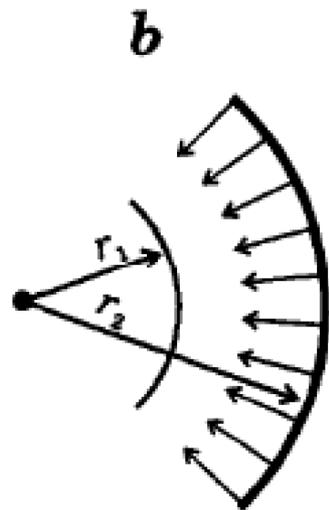
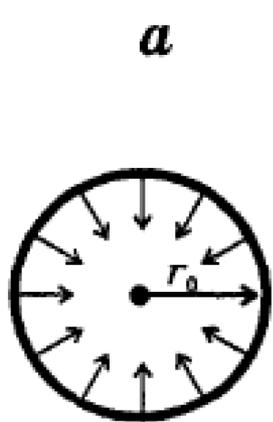
- 1 – (-0.8),
- 2 – (-1),
- 3 – (-1.2),
- 4 – (-1.3).



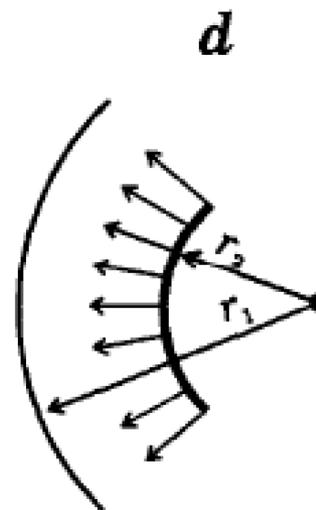
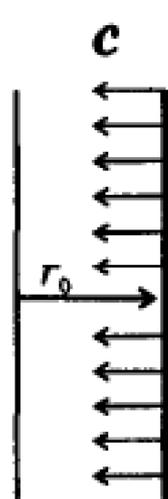
Эквивалентные схемы для расчета величин θ



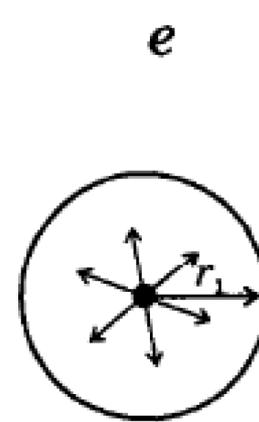
Модели поверхностной сегрегации на сплавах эвтектического типа



$$r_2 - r_1 = r_0$$



$$r_1 - r_2 = r_0$$



$$r_1 = r_0$$

Варианты а) - е)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad r_1 \leq r \leq r_2; 0 \leq t < \infty.$$

$$\theta(r, t = 0) = 0;$$

$$\theta(r = r_1, t) = 1;$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r}(r = r_2, t) = 0.$$

$$\theta(r, t) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} e^{-D\lambda_i^2 t} \frac{\pi J_1^2(\lambda_i r_2)}{J_0^2(\lambda_i r_1) - J_1^2(\lambda_i r_2)} [N_0(\lambda_i r_1) J_0(\lambda_i r) - J_0(\lambda_i r_1) N_0(\lambda_i r)]$$

$$J_0(\lambda r_1) N_1(\lambda r_2) - J_1(\lambda r_2) N_0(\lambda r_1) = 0$$

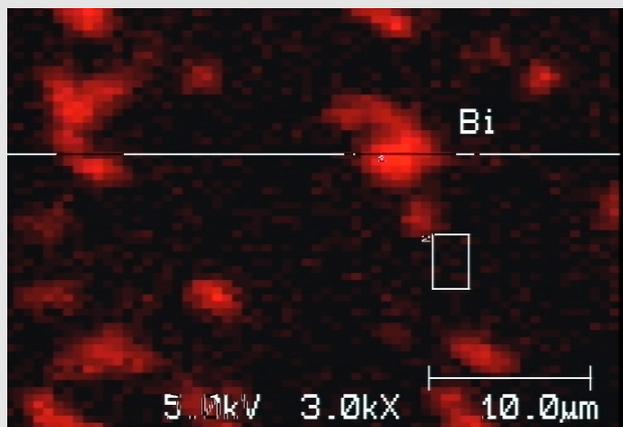
$$\ln(1 - \theta) = \ln F(\lambda_1, r_1, r_2) - D\lambda_1^2 t$$

$$F(\lambda_1, r_1, r_2) = \frac{4J_1^2(\lambda_1 r_2)}{[J_0^2(\lambda_1 r_1) - J_1^2(\lambda_1 r_2)] \lambda_1^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$

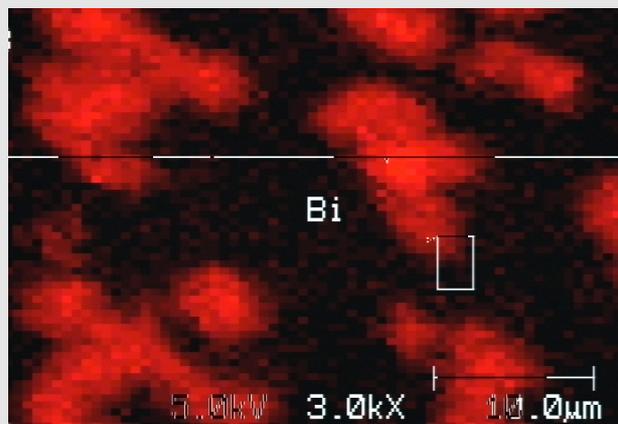
Ag-Bi

Результаты Оже-электронной спектроскопии

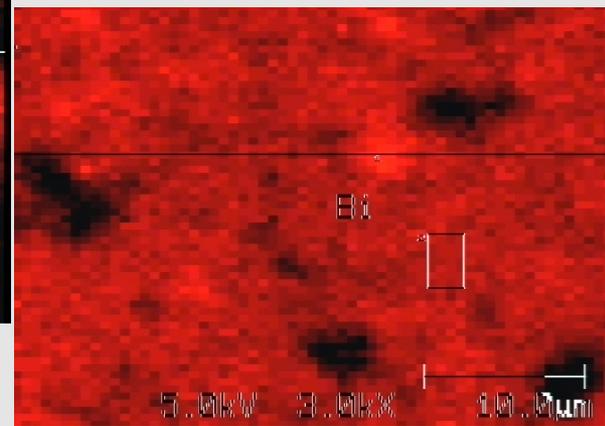
15 мин



100 мин



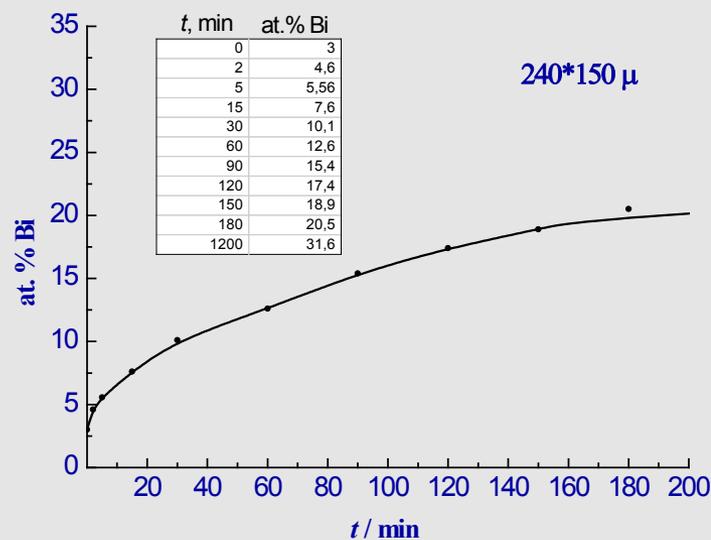
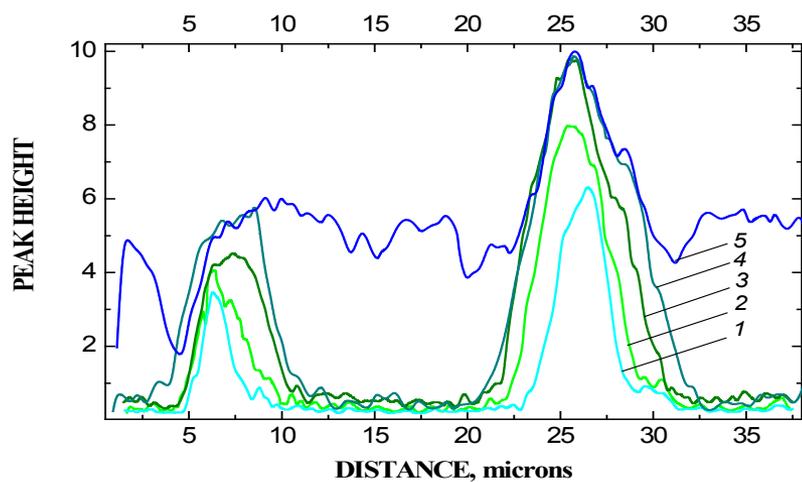
50 часов



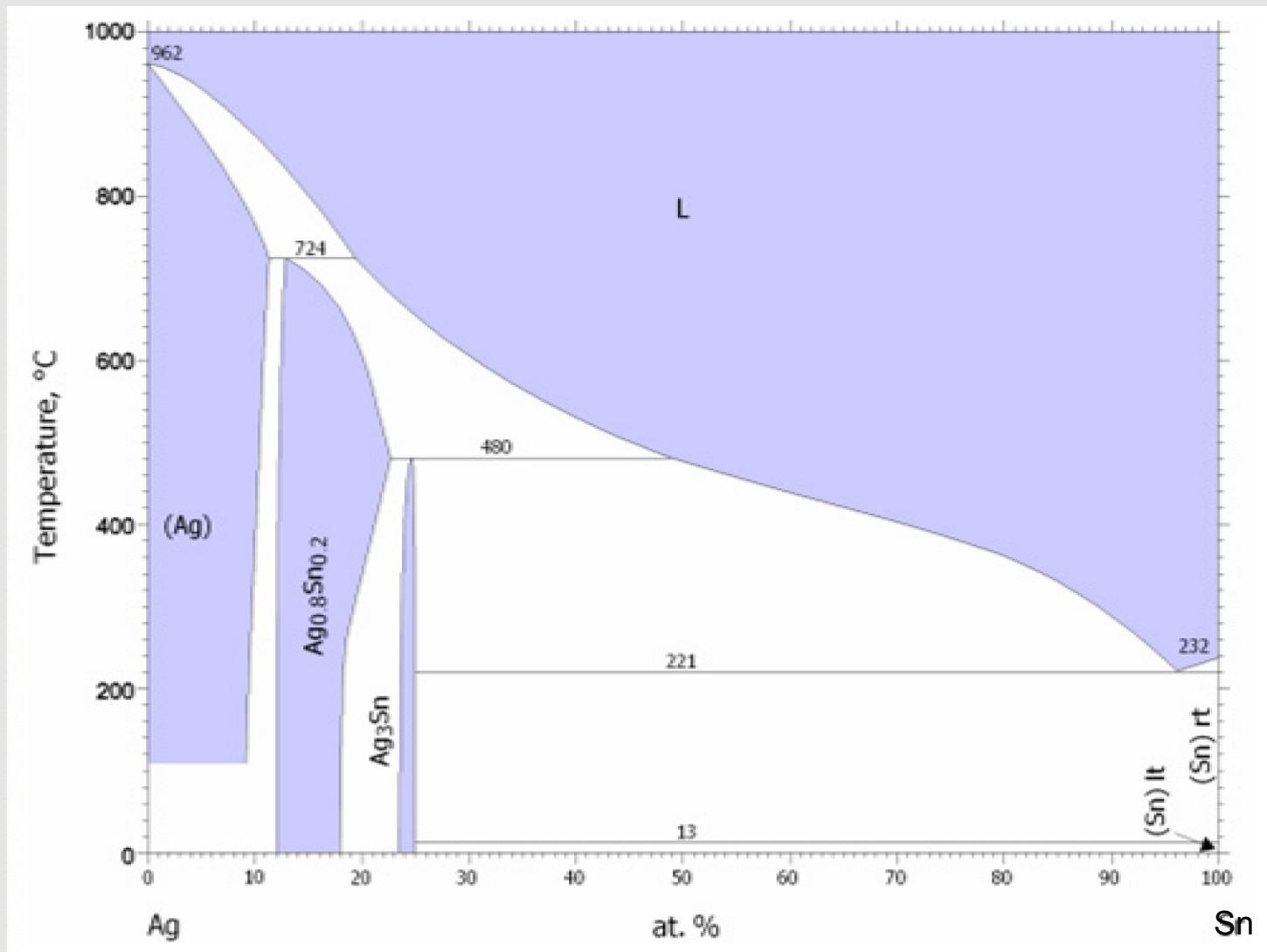
Влияние времени с момента прекращения ионного травления на распределение Bi (красные области) по поверхности сплава

Ag-Bi

Распределение атомов Bi по поверхности сплава по данным Оже-электронной спектроскопии

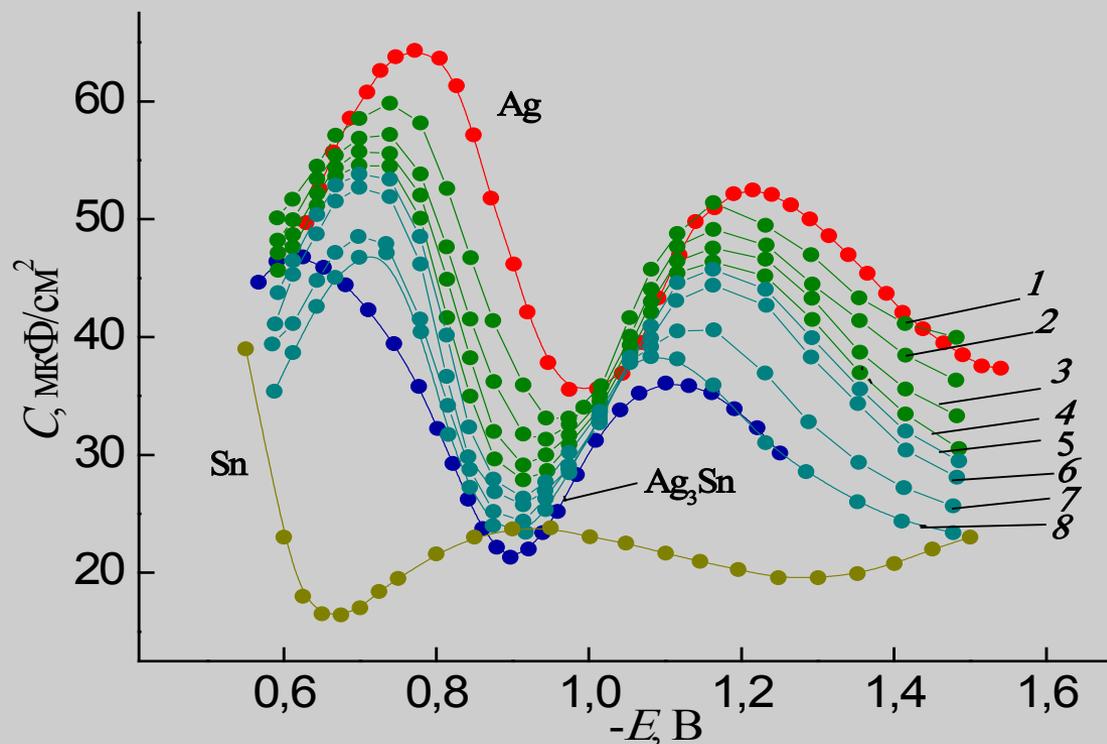


Фазовая диаграмма сплава Ag–Sn



Ag-Sn

Емкостные кривые на обновляемых электродах из Ag, Sn и Ag-Sn (3 ат.% Sn) в 0.025 М NaF

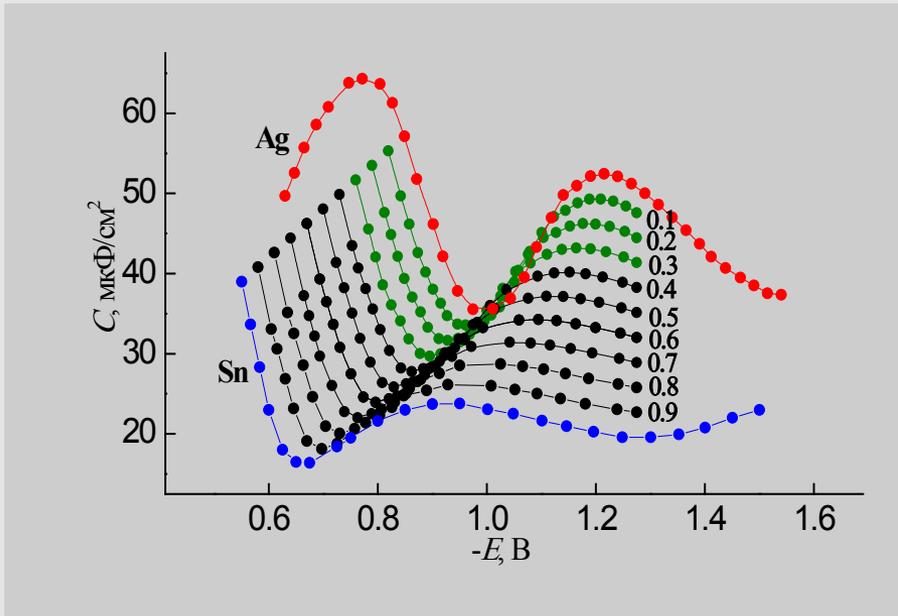


Время после
обновления:

- 1 – 0.5 мин**
- 2 – 1**
- 3 – 2**
- 4 – 3**
- 5 – 4**
- 6 – 5**
- 7 – 30**
- 8 – 60**

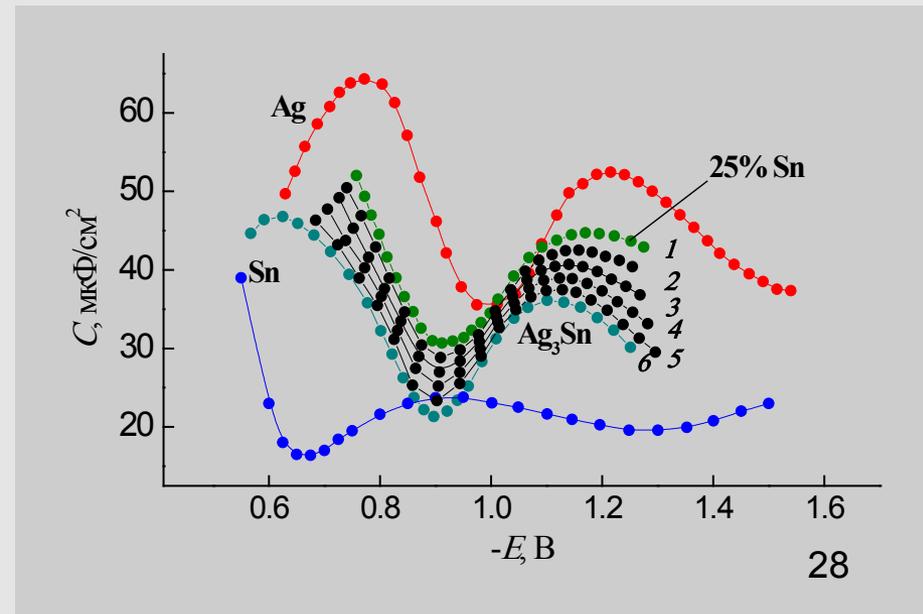
Ag-Sn

Модельные емкостные кривые, отвечающие разному количеству атомов Sn (θ от 0 до 1) в поверхностном слое Ag-Sn (3 ат.% Sn) электрода



$$\frac{1}{C} = \frac{\theta}{C_1(q)} + \frac{1-\theta}{C_2(q)}$$

и разным количеством Ag_3Sn (θ от 0 до 1)



Модельное описание временных эффектов на обновляемом Ag-Sn электроде в растворе 0.05 M NaF

2-е уравнение Фика для одномерной полубесконечной диффузии:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x < \infty, \quad 0 \leq t < \infty.$$

$$N(x, t=0) = N_0.$$

$$\frac{\partial N}{\partial x}(x=0, t) = -h[N(x=0, t=\infty) - N(x=0, t)]$$

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$$

$$N(x=0, t) = 1 - e^{h^2 Dt} (1 - N_0) [1 - \Phi(h\sqrt{Dt})]$$

$$\theta(t) = N(x=0, t)$$

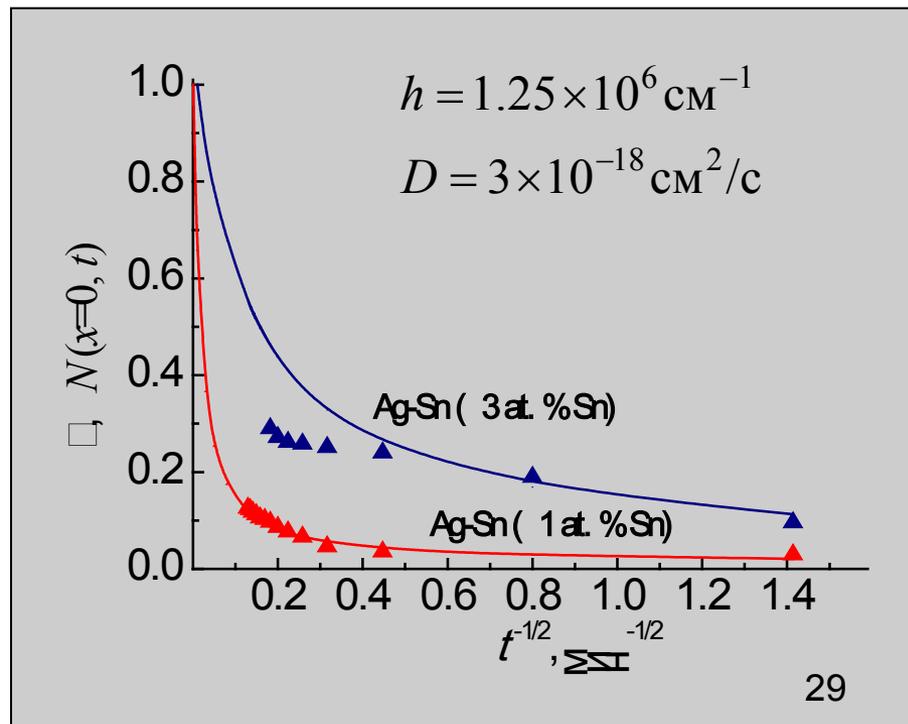
N – концентрация Sn в атомных долях

D – коэффициент объемной диффузии атомов Sn

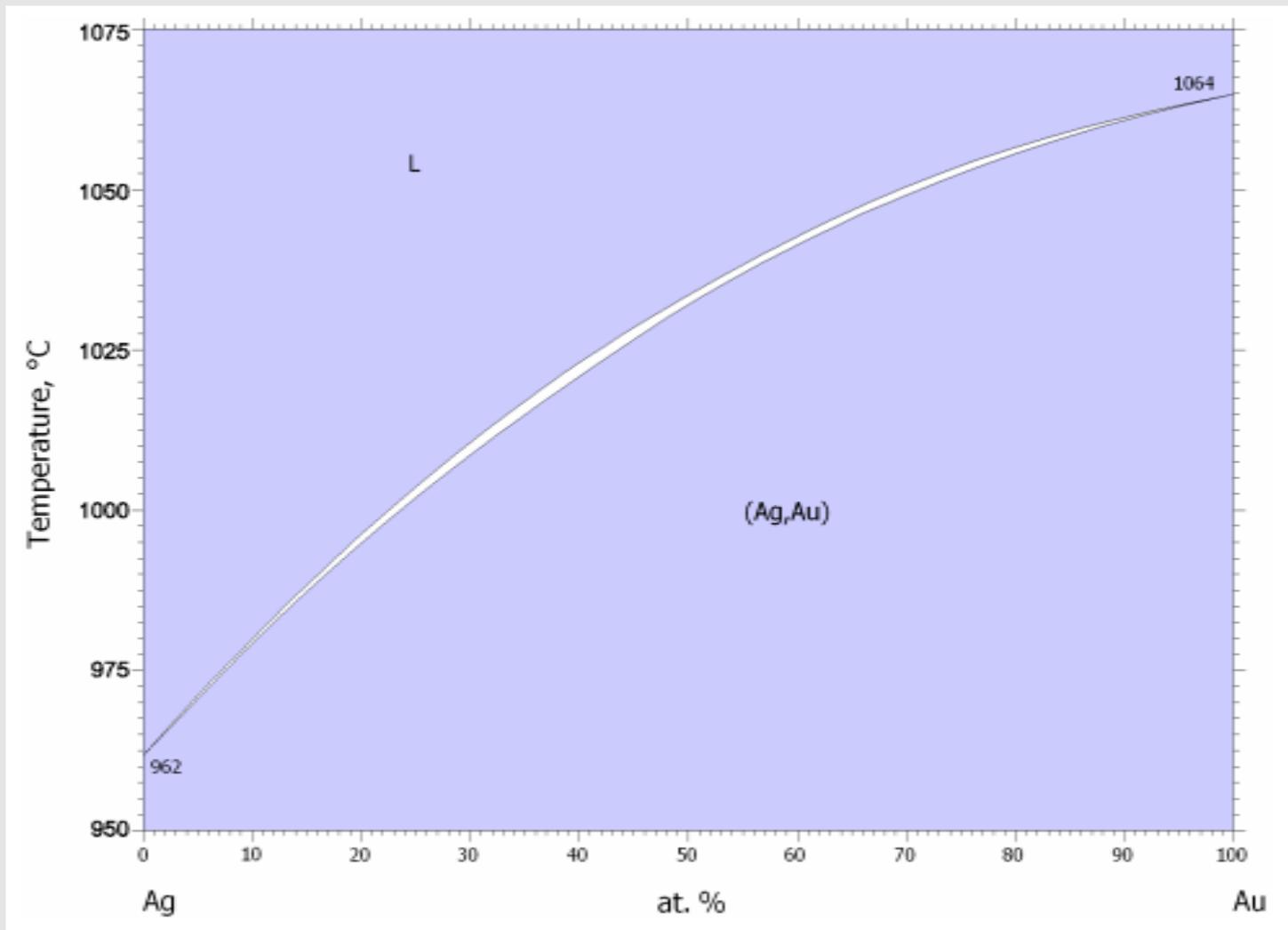
x – расстояние от поверхности в глубину сплава

РФЭС

Глубина слоя, нм	Концентрация олова, ат. %	Концентрация серебра, ат. %
0.5	11	89
1	6	94
1.5 – 2	7.5	92.5
объем	3	97

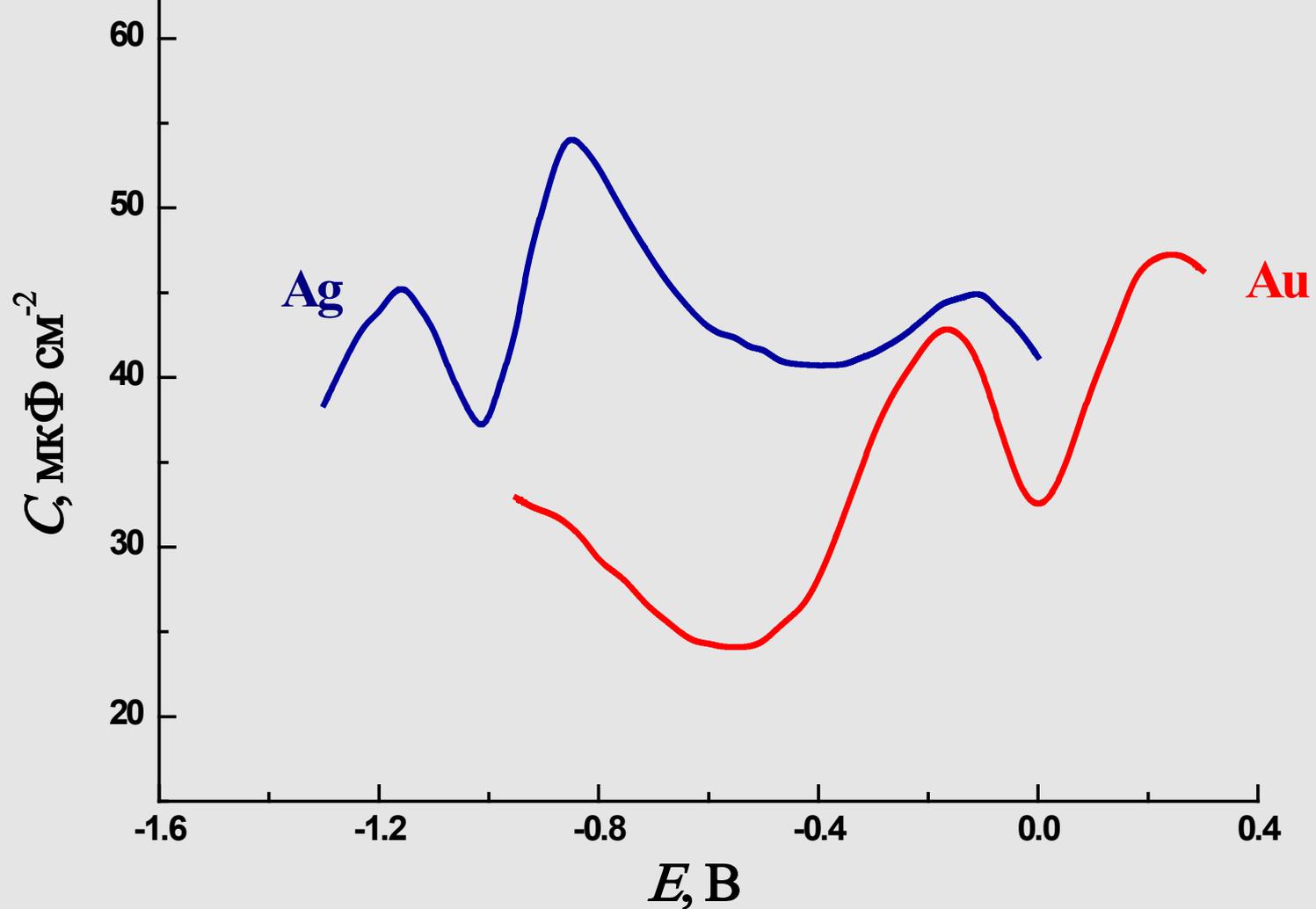


Фазовая диаграмма сплава Au-Ag



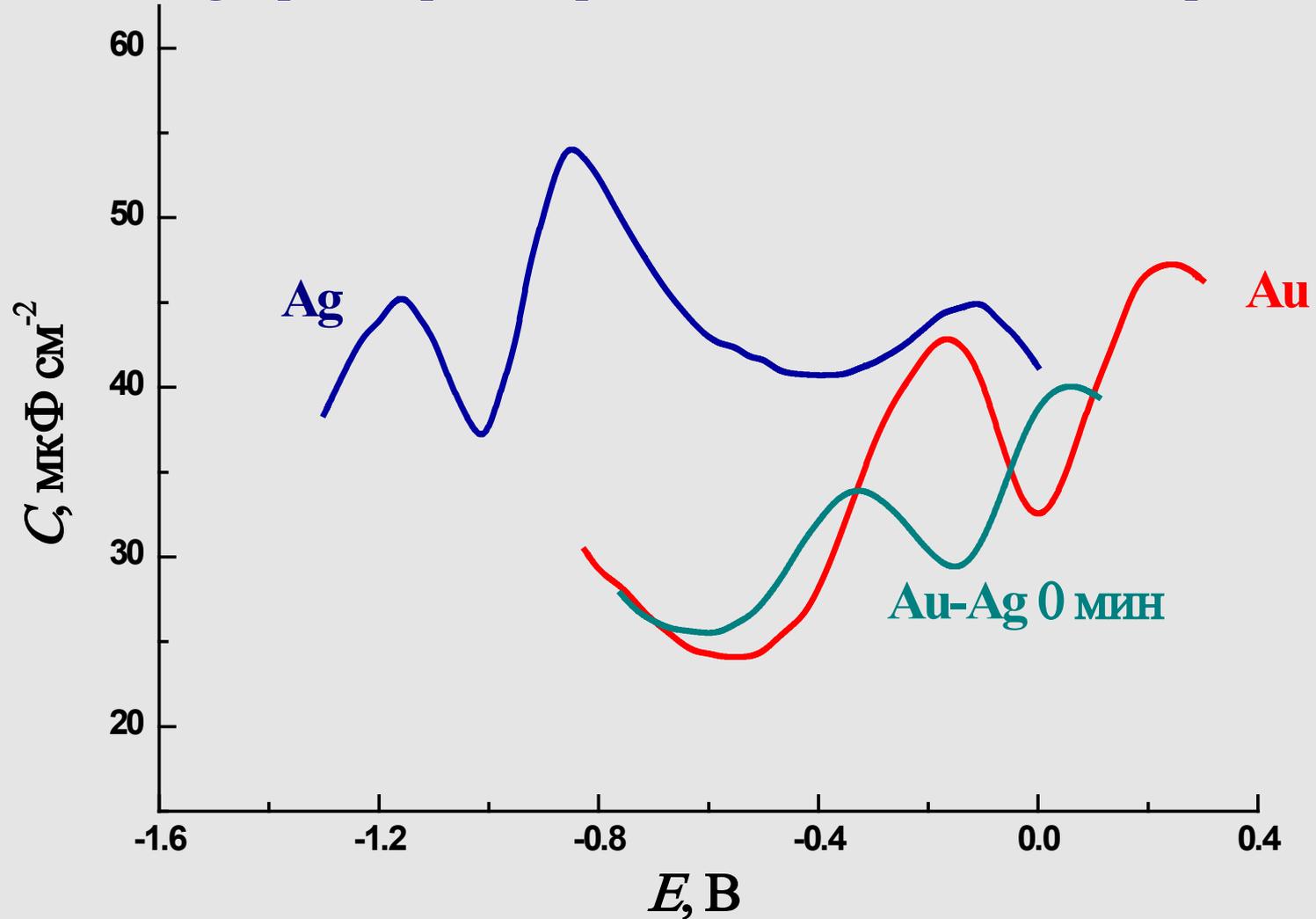
Au-Ag

Экспериментальные C , E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



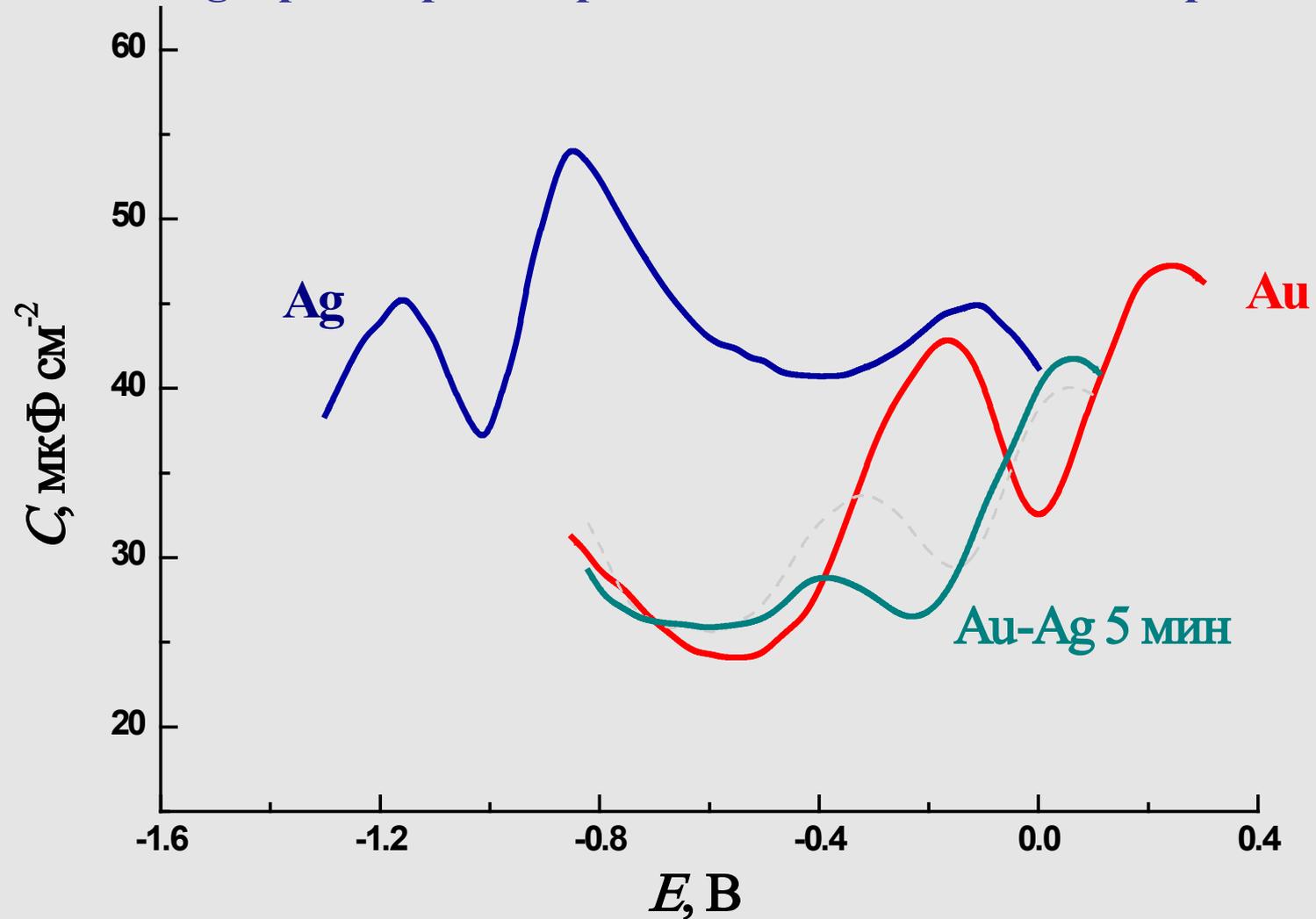
Au-Ag

Экспериментальные C, E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



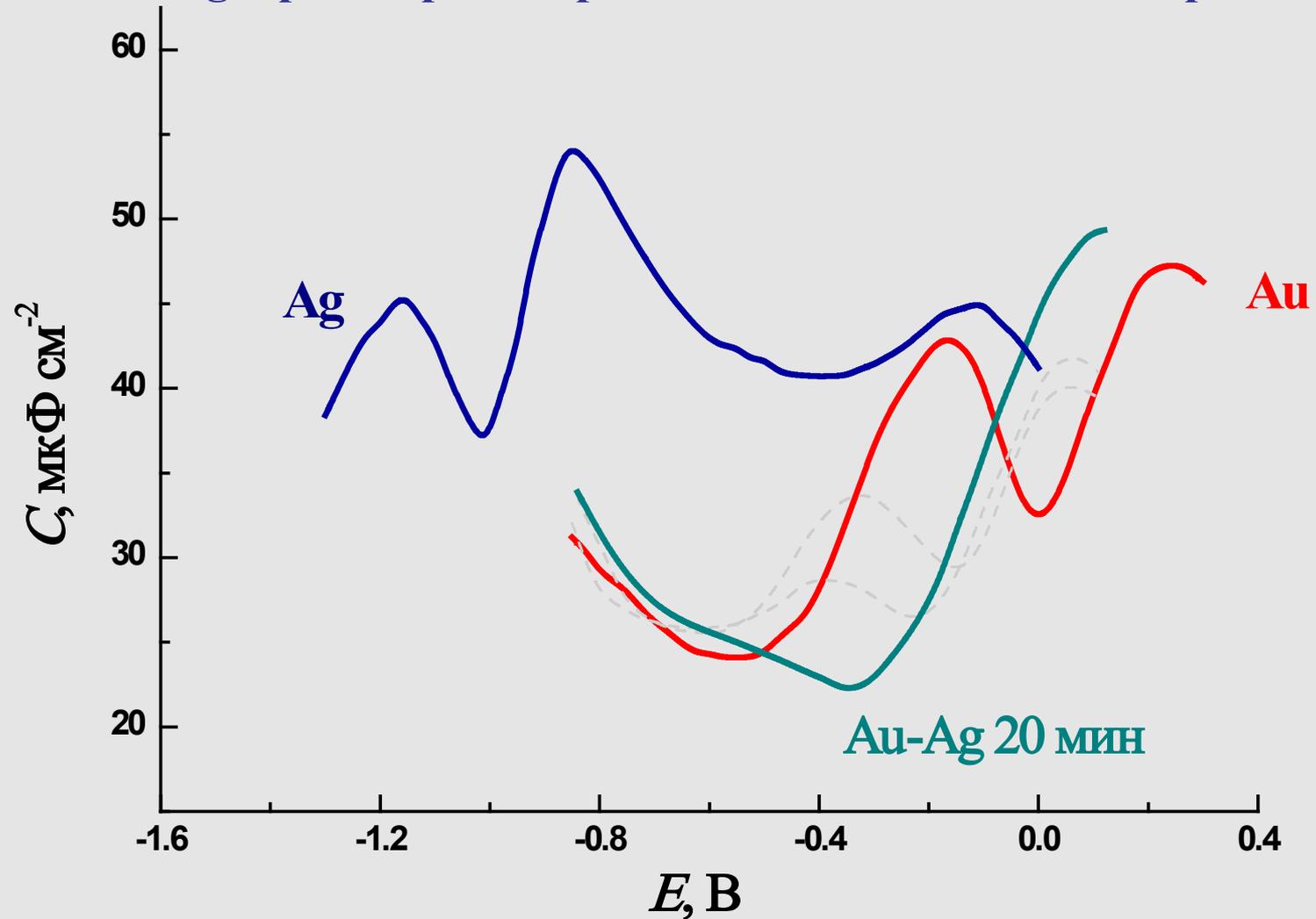
Au-Ag

Экспериментальные C, E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



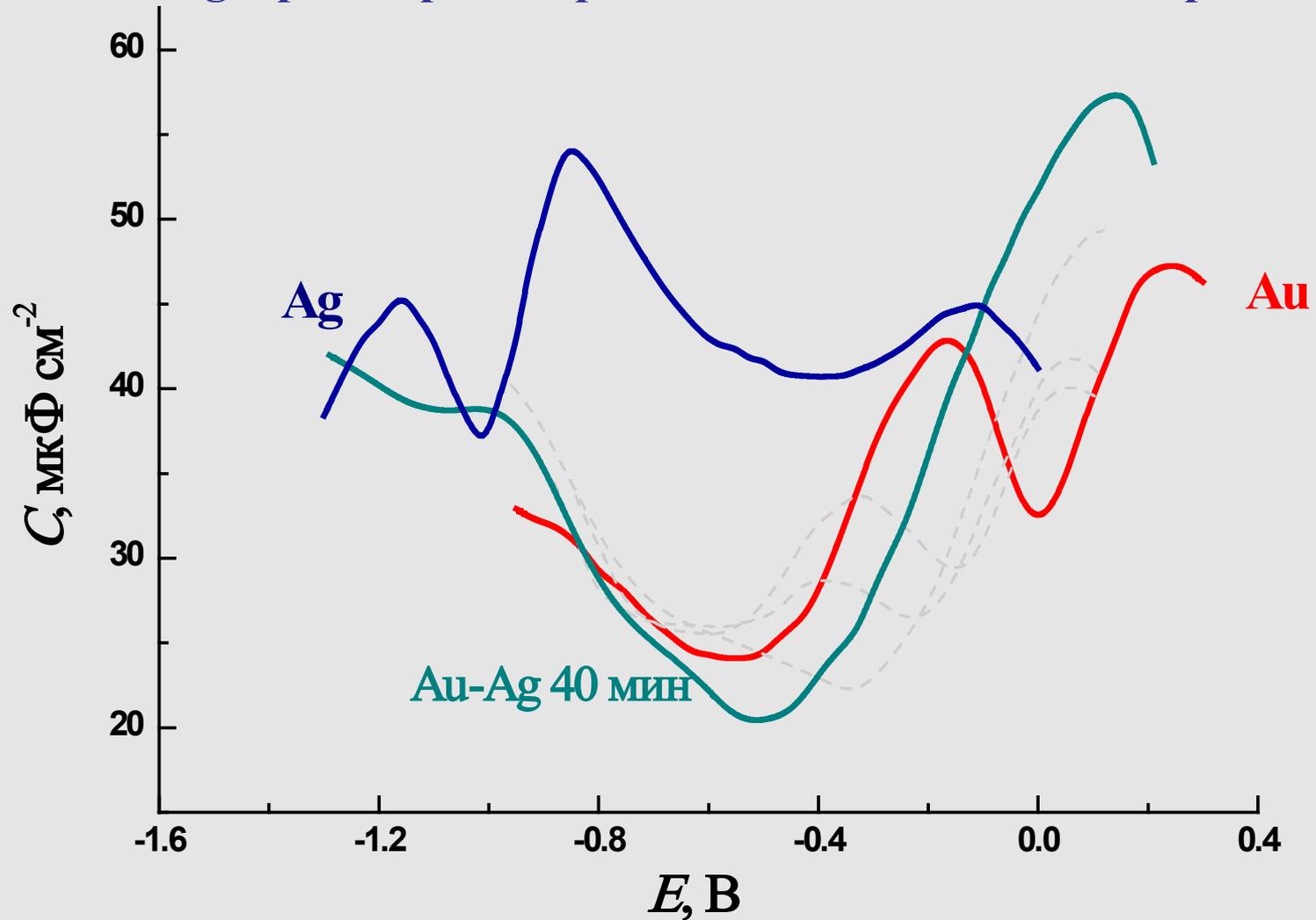
Au-Ag

Экспериментальные C, E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



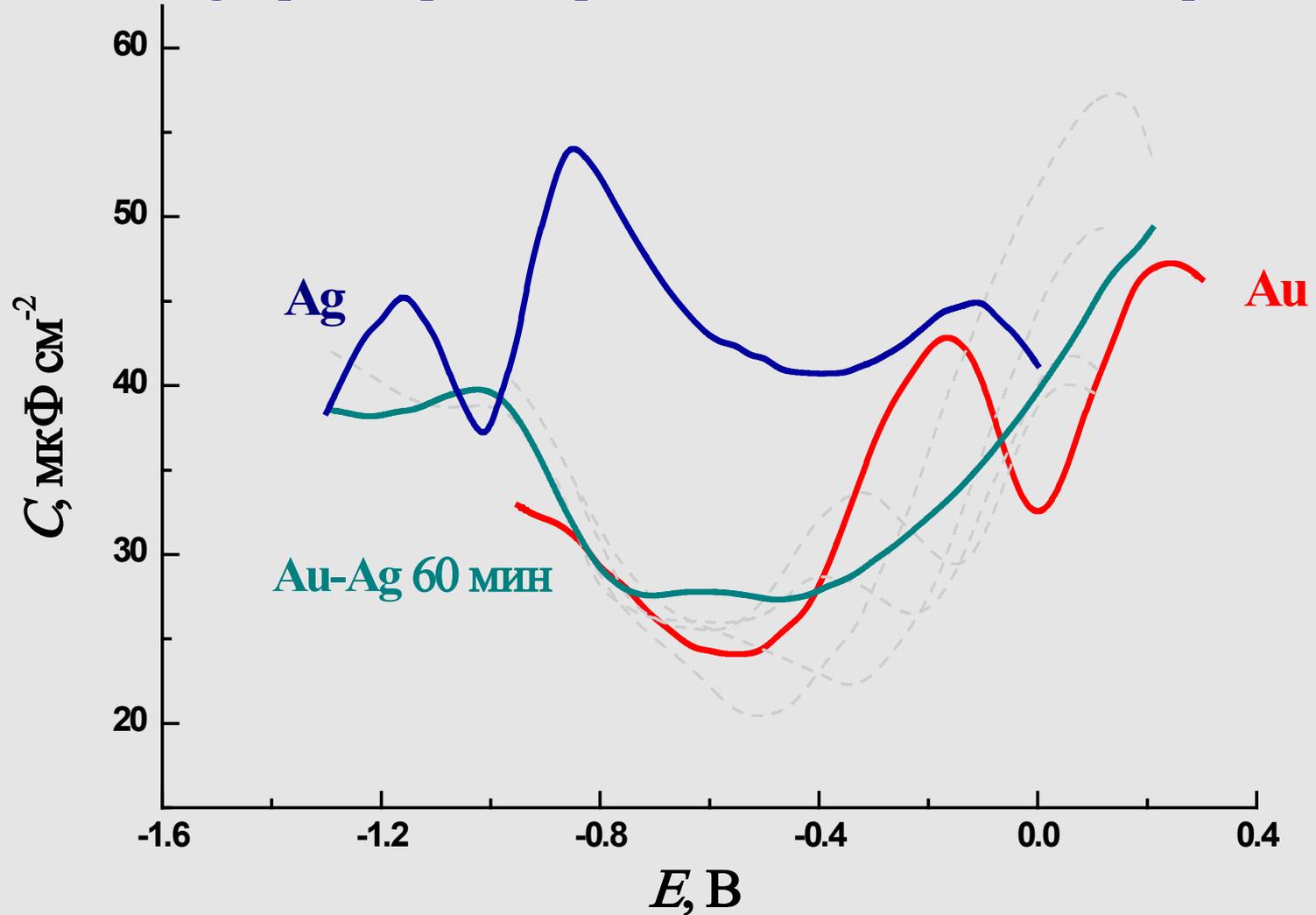
Au-Ag

Экспериментальные C , E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



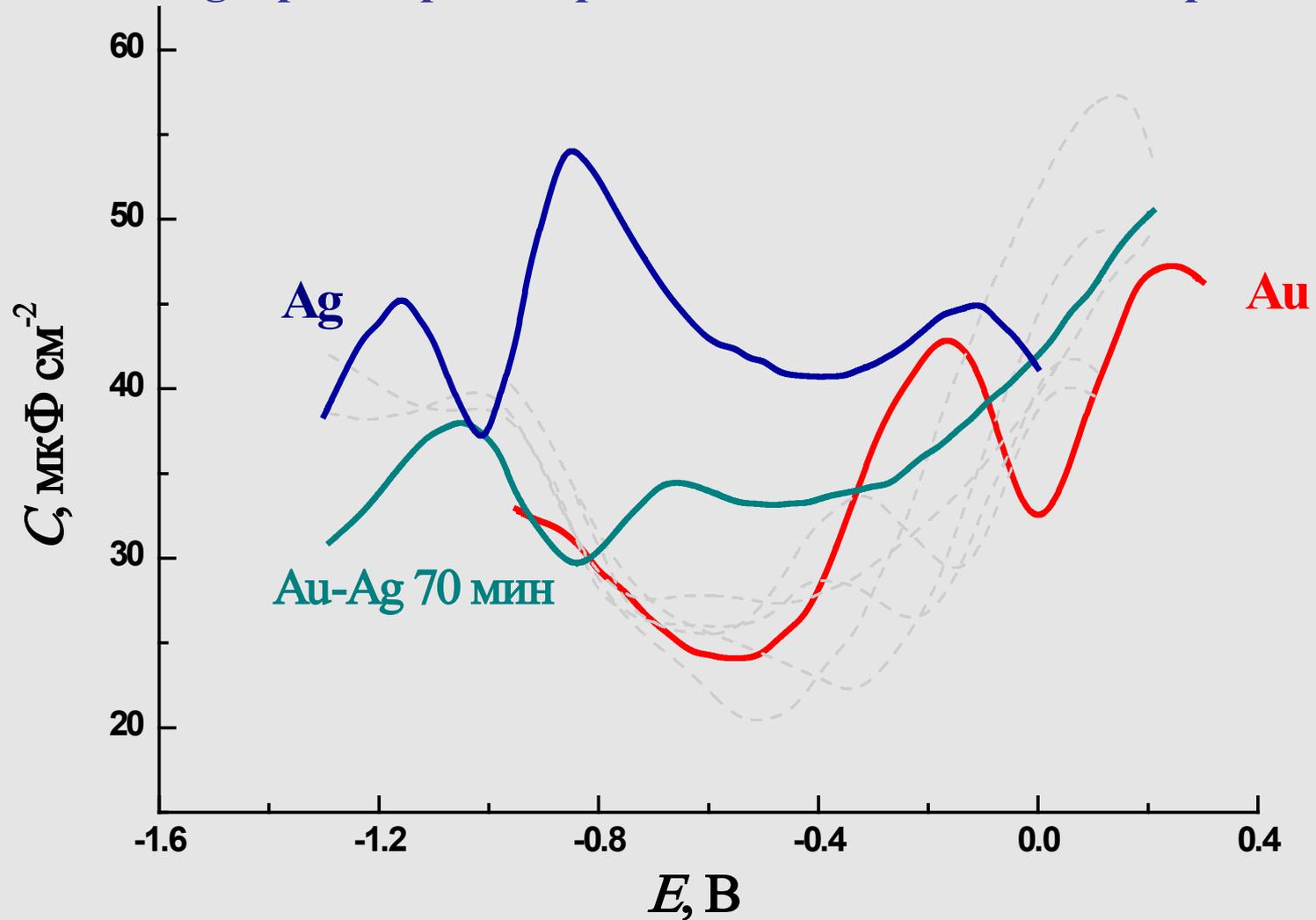
Au-Ag

Экспериментальные C , E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



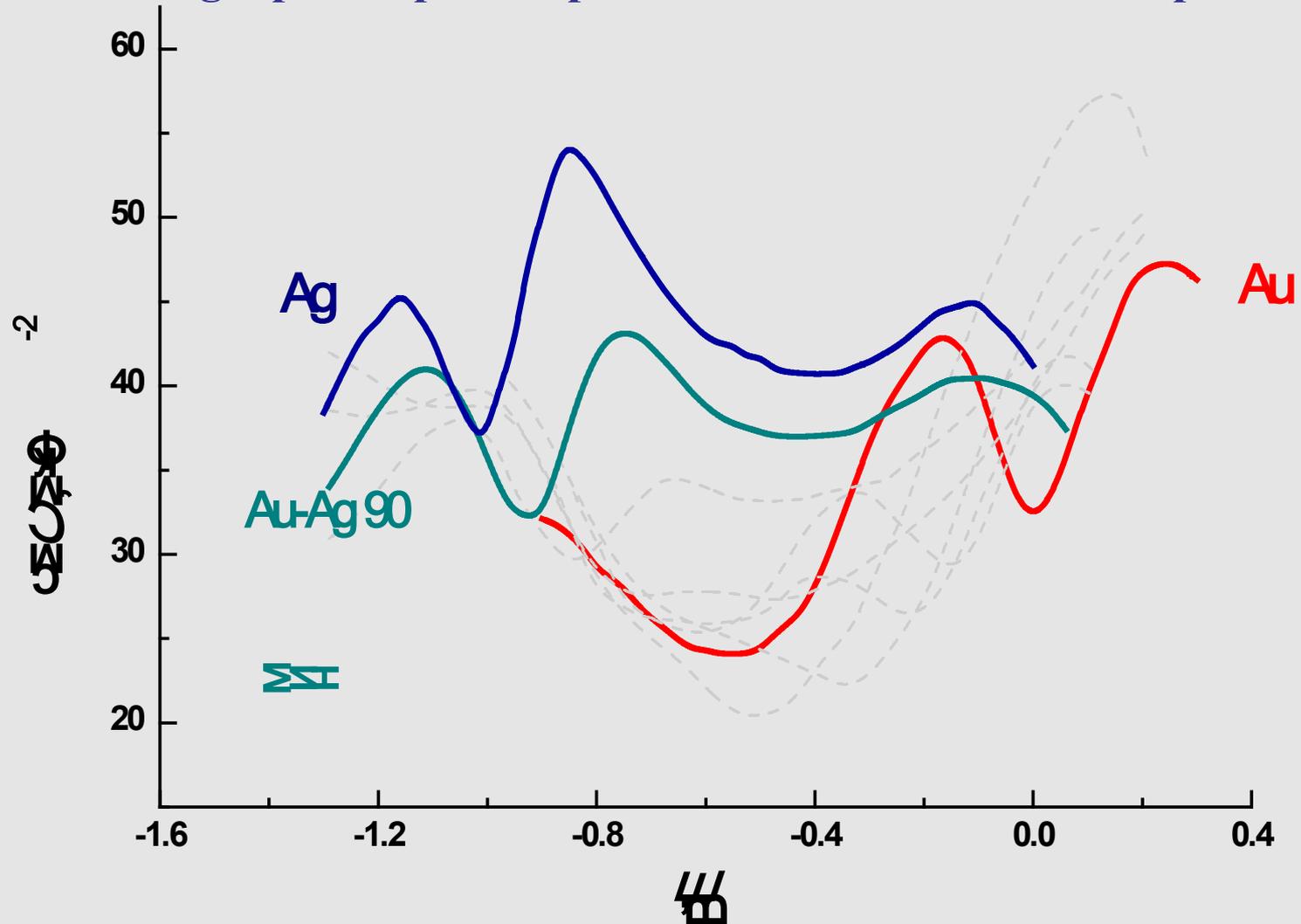
Au-Ag

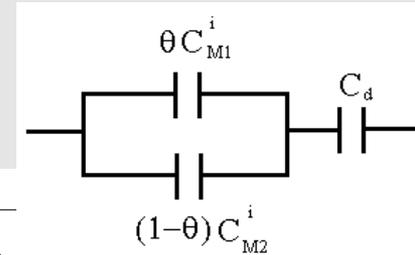
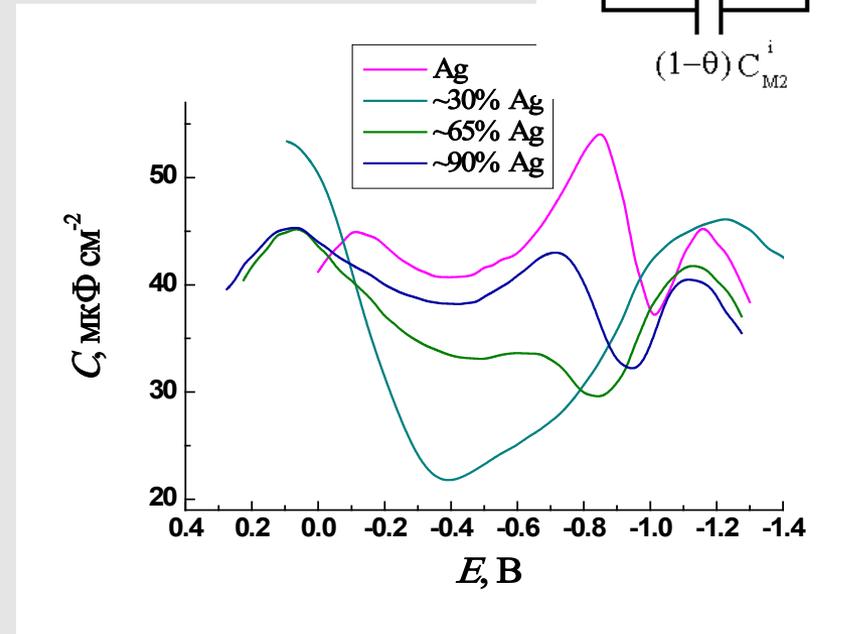
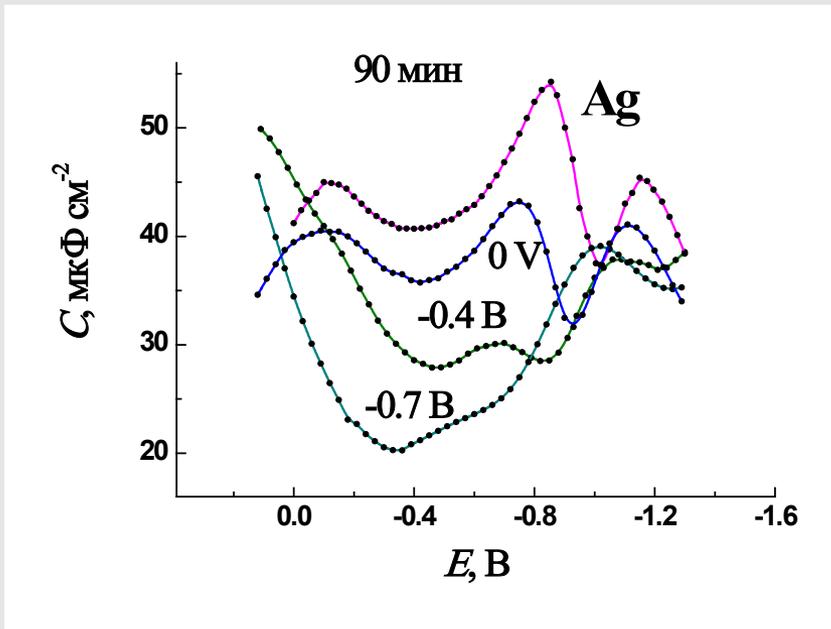
Экспериментальные C , E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



Au-Ag

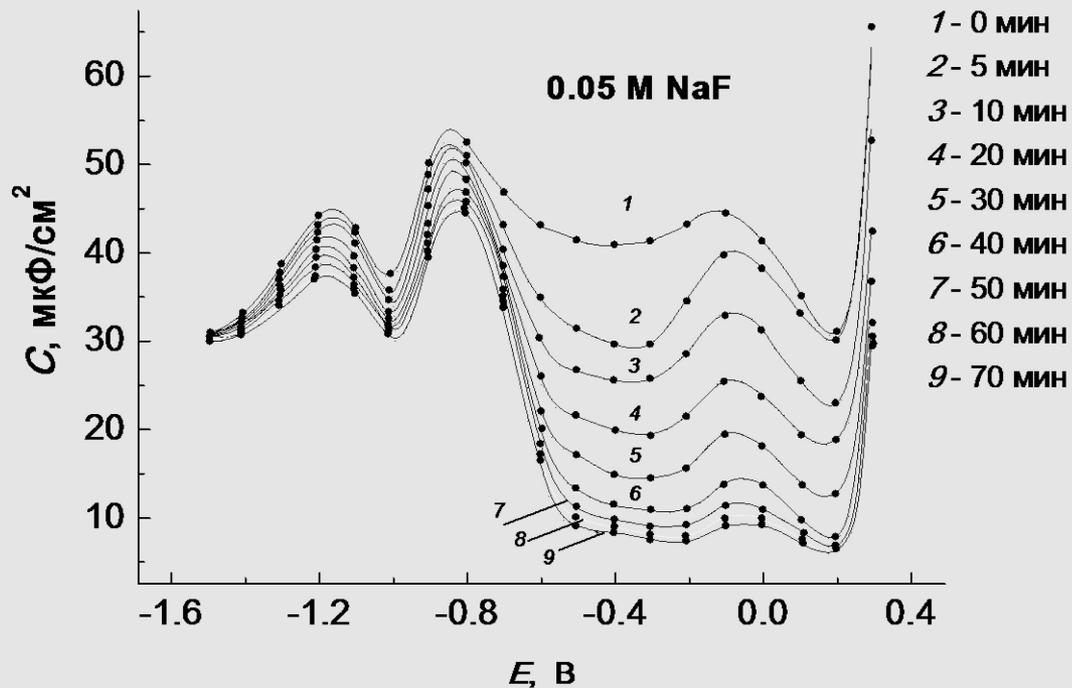
Экспериментальные C, E -кривые на обновляемых электродах из Au и Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита



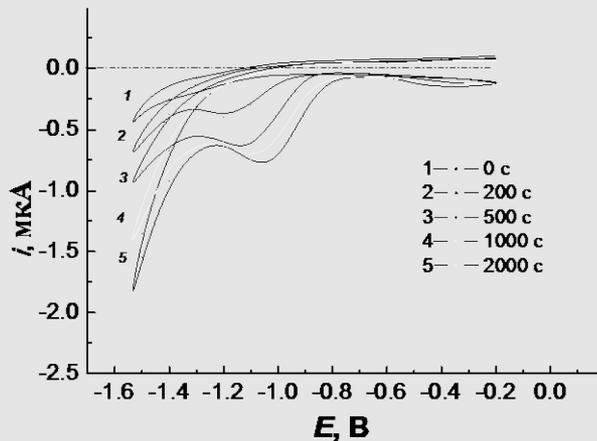
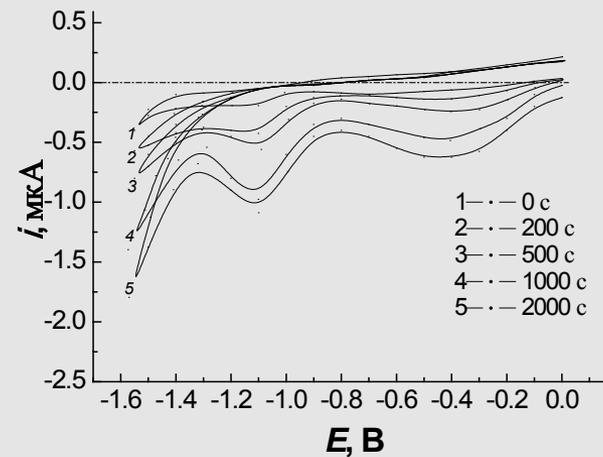
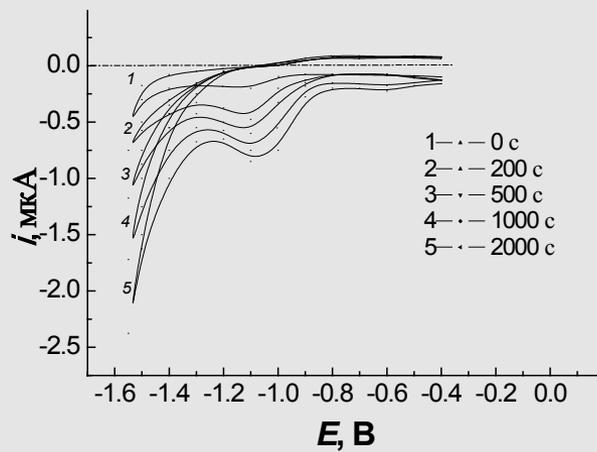


Скорость процесса поверхностной сегрегации атомов серебра зависит от потенциала электрода и существенно возрастает при переходе в область, отвечающую положительным значениям заряда поверхности серебряного электрода и начала адсорбции на нем атомарного кислорода.

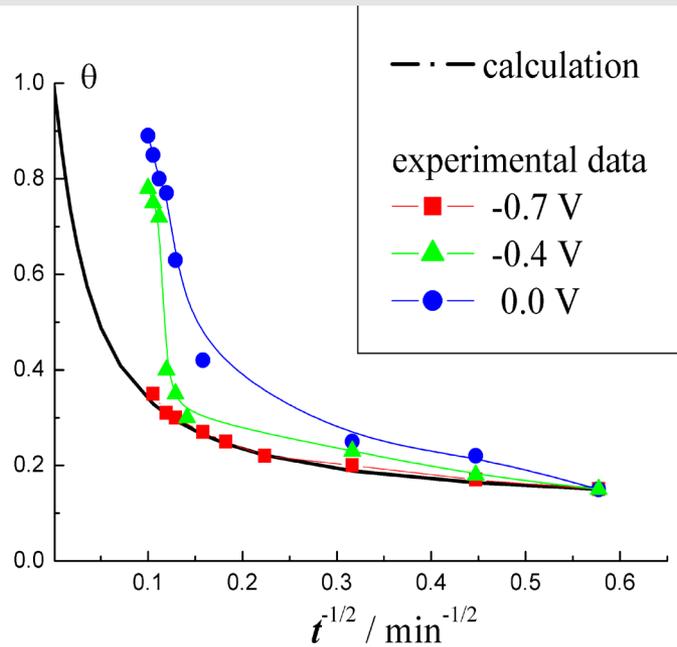
C, *E*-кривые на Ag-электроде, относящиеся к разным временам после обновления в растворе электролита



j , E -зависимости, измеренные от разных потенциалов окисления Ag-электрода



Модель диффузионного механизма процесса поверхностной сегрегации атомов серебра на обновляемом электроде из сплава Au-Ag



$$\theta(t) = 1 - e^{h^2 D t} (1 - N_0) [1 - \Phi(h \sqrt{D t})]$$

$$h^2 D = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$D \approx 10^{-19} - 10^{-18} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

D – коэффициент объемной диффузии атомов Ag, cm^2/s

t – время, s

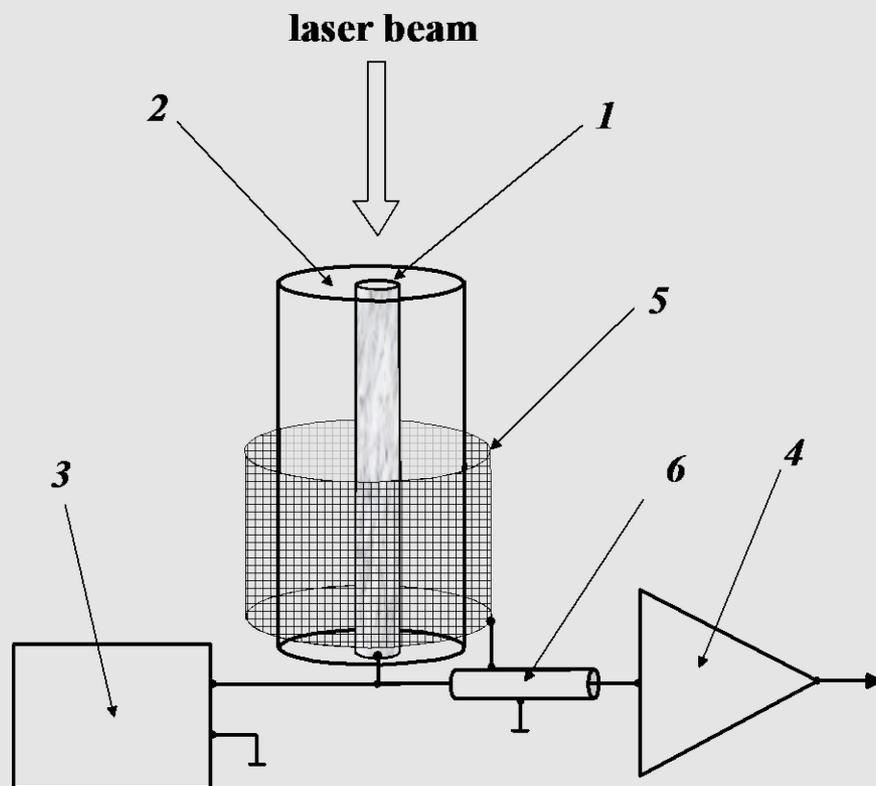
h – коэффициент пропорциональности, cm^{-1}

N_0 – объемная концентрация Ag в атомных долях

1. Скорость процесса поверхностной сегрегации атомов серебра растет со смещением потенциала электрода из сплава Au-Ag в положительную сторону.
2. Чем положительнее потенциал выдержки электрода из сплава в растворе электролита после механического обновления, тем раньше наблюдается расхождение экспериментальных θ , t – зависимостей и зависимостей, вытекающих из кинетической модели.

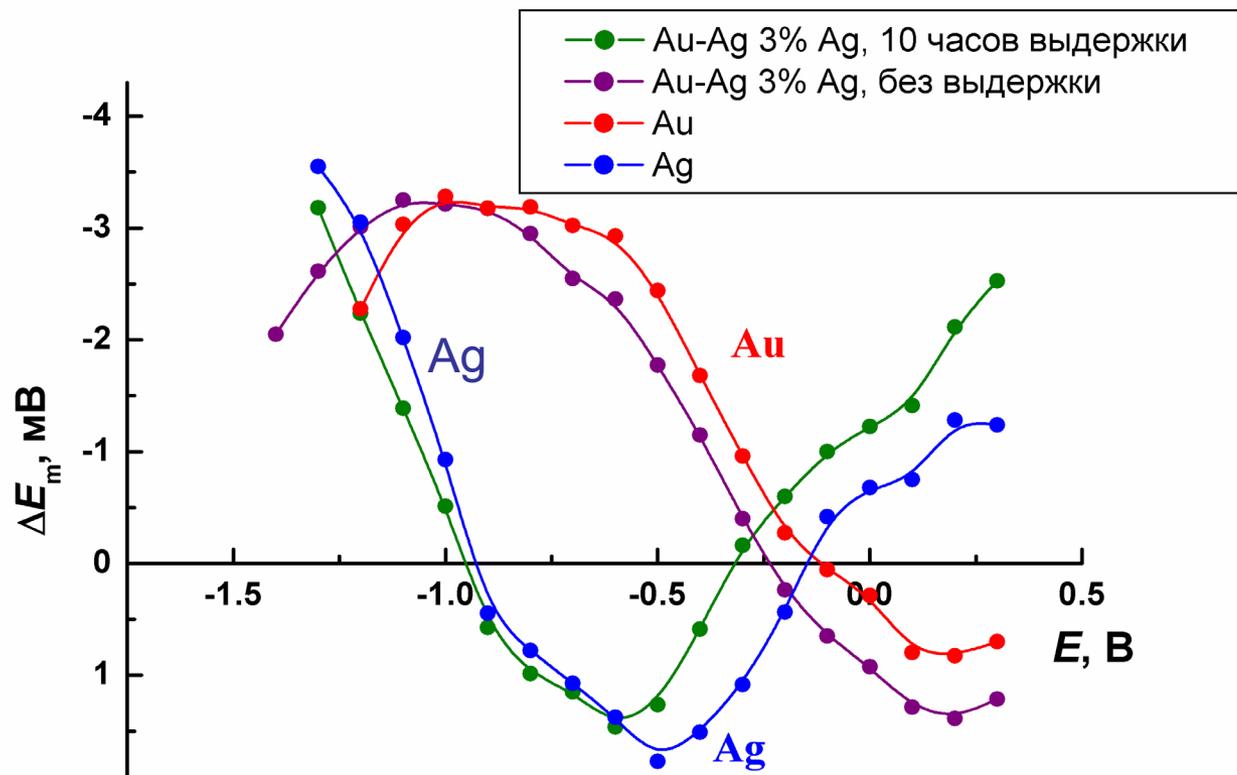
**Временные эффекты на Au-Ag
электроде в подкисленных растворах
NaF (по данным метода
индуцированного лазерным нагревом
температурного скачка потенциала)**

Схема установки



- 1 – торец золотой проволоки,
- 2 – торец стеклянного капилляра,
- 3 – источник потенциала,
- 4 – усилитель,
- 5 – коаксиальный вспомогательный электрод, изготовленный из Pt сетки,
- 6 – высокочастотный кабель.

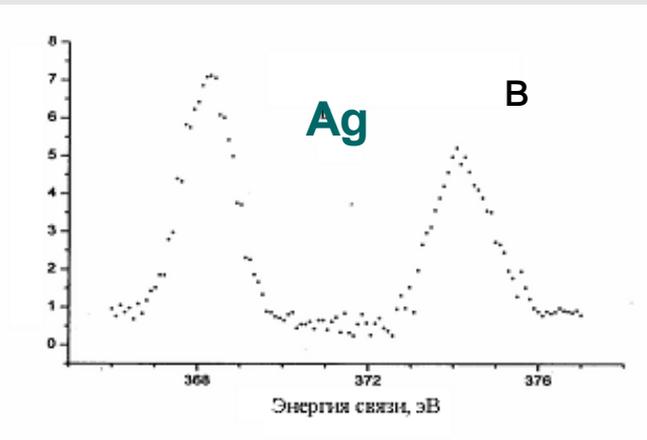
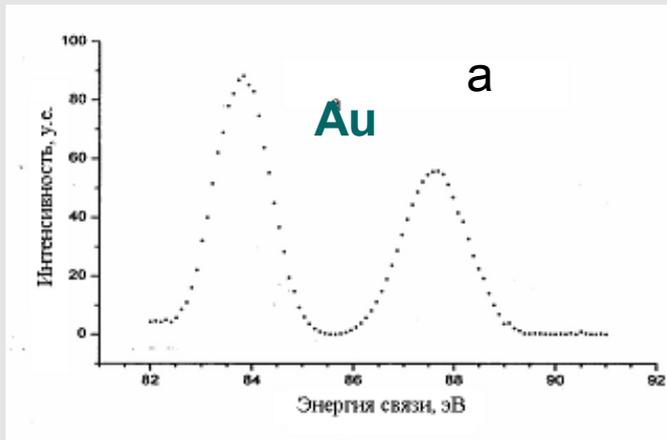
Влияние времени контакта с электролитом обновленной поверхности Au-Ag электрода на температурные скачки потенциала



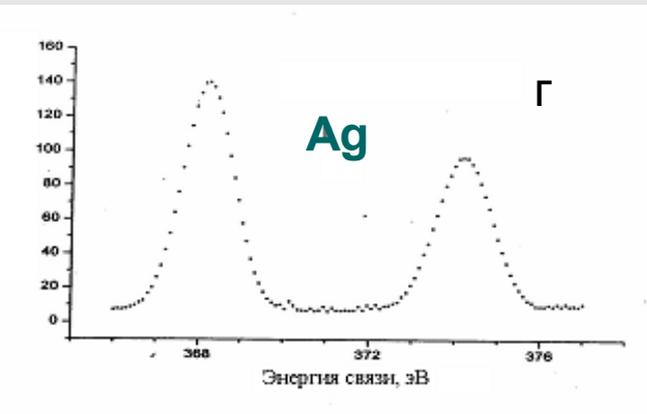
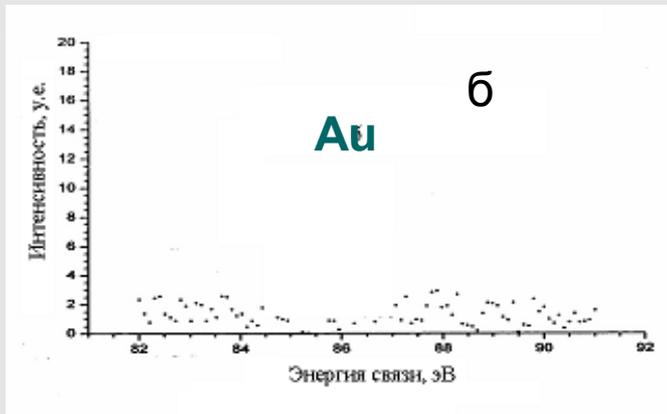
Au-Ag

РФЭС. Экспериментальные спектры линий Au 4f_{7/2} (а, б) и Ag 3d_{5/2} (в, г), полученные при разных углах выхода электронов (50° и 5°)

50°



5°



При переходе к углу выхода эмитированных электронов 5°, который отвечает минимальной толщине анализируемого слоя, оцениваемой расстоянием 0.5 нм от поверхности, сигнала золота практически не обнаруживается.

ВЫВОДЫ

- Методика электрохимических измерений на твердых электродах с механически обновляемой поверхностью представляет широкие возможности для исследования кинетики и механизма процессов поверхностной сегрегации на границе сплавов с растворами электролитов.
- На электрохимической границе (по сравнению с границей металл-вакуум), изменяя потенциал электрода, можно изменять скорость, а в некоторых случаях и направление процессов поверхностной сегрегации.

Спасибо за внимание.